

Kutatási zárójelentés (2009) OTKA 49230 sz. pályázat

Peszticidek fotodegradációs mechanizmusainak feltárása, valamint környezeti és biológiai hatásainak modellezése

I. Bevezetés, kutatási célkitűzések

A peszticideket a környezetbe való kijuttatásukat követően számos környezeti hatás éri, melyből fakadóan több paraméter együttes fellépését és befolyását szükséges figyelembe venni a lehetséges átalakulások jellemzésekor. A kémiai szerkezet módosulása következtében változik a növényvédőszer hatékonysága és környezetvédelmi, illetve biológiai szerepe. Míg a peszticid alapvegyületek célzott élőszervezetek (növények, rovarok, gombák) elpusztítására vannak kifejlesztve, az alapvegyület bomlásakor keletkező termékek hatása kevésbé ismert, pontos kémiai szerkezetük teljes azonosítása, toxicitásuk mértékének pontos megállapítása még várat magára, holott ezen vegyületek még nagyobb veszélyt jelenthetnek a környezetre, mint maga az alapvegyület. További jelentős kihívást jelent a legrelevánsabb környezeti tényezők peszticid-degradációra, illetve a peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségére gyakorolt tényleges hatásának feltárása, mivel a talajparaméterek döntő befolyással bírnak a növényvédő szerek és azok bomlástermékeinek viselkedésére, illetve a degradáció mechanizmusára a változatos kölcsönhatások kialakításának lehetősége folytán. Mivel ilyen irányú tanulmányok az utóbbi években nem láttak napvilágot, munkánk jelentős aspektusát a degradációs mechanizmus környezeti paraméterekkel való összefüggésének a vizsgálata jelentette.

A peszticidekre irányuló eddigi vizsgálatok a forgalomba hozatalukhoz szükséges vizsgálatokon túlmenően (felezési idő, letális dózis, toxicitás, stb.) döntően a talajban kimutatható szermaradványok mennyiségi meghatározására (szerves oldószeres extrakciót követő finomanalitikai vizsgálatok), illetve mezőgazdasági növények, és talajlakó gerinctelen állatok által felvett peszticidek mennyiségének elemzésére irányultak. Számos kutató munkája kiterjedt az adszorpció és kimosódási folyamatok tanulmányozására is, azonban olyan aspektusban történő megközelítések, melyek a munkánk során nyertek alkalmazást, eddig nem vagy csak szegmentáltan kerültek előtérbe.

A kutatómunka főbb irányai

1. Eltérő karakterű peszticidek fotodegradációs mechanizmusainak összehasonlító vizsgálata

A vizsgálatok célja és tartalma

Kutatásaink során 9 fényérzékeny peszticid (simazin, karbendazim, acetoklór, EPTC, klórpirifosz, diuron, atrazin, terbutrin és prometrin) fotoindukált degradációja során keletkezett termékek azonosítását, a bomlás útvonalainak feltárását és több esetben a bomlástermékek toxicitásának vizsgálatát valósítottuk meg. A fotoindukált degradáció alkalmával képződő valamennyi termék azonosítása, a bomlási útvonalak teljes feltárása újdonságnak számít valamennyi peszticid esetében, csakúgy, mint a toxicitásuk modellezését célzó mikrobiológiai vizsgálatok.

Előzmények

Az eddigi fotodegradációs kutatások főleg az alapvegyületek szermaradékként való kimutatására [1,2,3,4,5] illetve ezek minél kisebb mennyiségben való meghatározásra alkalmas analitikai módszerfejlesztésre irányultak. Néhány fényérzékeny peszticid esetében a fő bomlástermékeket azonosították: a karbendazim fototranszformációja során egyetlen bomlástermékként az aminobenzimidazolt [6], acetoklórnál többek között a 2-etil-6-metilanilint, a N,N-dietilanilint és a 4,8-dimetil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidrokinolint [7], klórpifosz esetében a 3,5,6-trikloro-piridin-2-olt és a 3,5,6-trikloro-2-metoxi-piridint detektálták, mely termékek további vizsgálatát nem hajtották végre annak ellenére, hogy nem végtermékekről van szó. Megállapítható tehát, hogy az alapvegyület degradációjának tanulmányozásakor a bomlás egészét feltáró, valamennyi köztterméket azonosító és azok toxicitásának vizsgálatára kiterjedő komplex vizsgálat eddig nem történt.

Peszticidek fotolízisére vonatkozó eddigi vizsgálatok fő célkitűzése az egyes peszticidek felezési idejének megállapítása volt [8]. A peszticidek bomlási folyamatainak feltárására főként biodegradációjukat tanulmányozó vizsgálatok irányultak, melyek elsősorban mikrobiológiai jellegűek, az alapvegyület lebontására alkalmas mikroorganizmusok vizsgálatával foglalkoznak. Bizonyos fajok például hidroxiatrazin intermedieren keresztül szén-dioxiddá és ammóniává bontják az atrazint. Egy meglehetősen szubsztrátspecifikus fehérjét (AtzA) is azonosítottak, mely katalizálja a simazin, az atrazin és a dezetilatrazin deklórozását. Az eredmények szerint az a folyamat a talajokban és felszínalatti vizekben levő atrazin és simazin mikrobiális hidrolíziséhez járulhat hozzá [9].

A fotodegradáció további termékeinek azonosítása, a lebomlás folyamatának behatóbb tanulmányozása, valamint az alapvegyületen túlmenően a közttermékek toxicitása vizsgálatának hiánya indokolja az ez irányú kutatások szükségességét.

2. Peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségének értékelése

A vizsgálatok célja és tartalma

A talajon kötött peszticidek biológiailag hozzáférhető – a kultúrnövényekbe, így ezáltal az élelmiszerekbe is bejutni képes – mennyisége igen nagy variabilitást mutat a növényvédőszer kémiai sajátosságai, illetve a talaj típusai és paraméterei függvényében. Ezen összefüggések beható vizsgálatára, és feltárásra olyan módszert dolgoztunk ki, mely alkalmas a gyakorlati szempontból legjelentősebb peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségének modellkísérletek által való megállapítására. Vizsgálataink során három eltérő talajtípus és hat különböző peszticid esetében hajtottuk végre hat extrakciós módszer összehasonlító elemzését a peszticid talajból történő kinyerésének hatékonyságára, illetve két modellnövényben (búza, kukorica) bekövetkező felhalmozódás mértékének megállapítására.

Előzmények

A peszticidek biofelvehetőségének jellemzése a hosszabb ideje művelés alatt levő földek esetében kiemelkedő jelentőséggel bír, mivel ezen információk nélkülözhetetlenek a környezeti kockázatok elemzéséhez, valamint az élelmiszerbiztonsági predikcióhoz [10]. A peszticidek biofelvehetőségét számos módszerrel vizsgálták, ám a metodikai határok miatt korlátozott sikerrel: a simazin szermaradványa biofelvehetőségének és a baktérium általi mineralizációjával való összefüggését különféle oldószeres extrakciós eljárással tanulmányozta Regitano és munkatársai [11], míg acetoklór adszorpció/szorbpció viselkedését felszíni és különböző szemcseméretű talajok [12] valamint magyar mezőgazdasági talajok esetén vizsgálták [13]. Butaklór és a miklobutanil talajokból való visszanyerését is vizsgálták főleg szerves-oldószerek (metanol-víz (1:1), aceton-víz (5:3), petroléter) alkalmazásával [14]. Ezekkel az extrakciós módszerekkel a talajban levő szermaradékok valóban kinyerhetőek, de az élő szervezetek, biológiai rendszerek számára valóban felvehető mennyiségről, azaz a mobilisan rendelkezésre álló, biohosszáférhető mennyiségről nem kapunk egzakt információt.

3. A környezeti paraméterek hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

A vizsgálatok célja és tartalma

Vizsgálataink során előtérbe került az egyes peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségét potenciálisan befolyásoló fontosabb tényezők (pl. a talaj minősége, pH, red-ox folyamatok, szerves anyagok) hatásának feltárása, valamint a vizsgált peszticidek degradációja mértékének tanulmányozása a különböző típusú talajokban. A talajon kötött peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségét az egyes talajtulajdonságok, mint például a talaj szervesanyag-tartalma, pH-ja, mikroflórája, nagyban befolyásolhatják. Három eltérő karakterű termőtalajt vontunk be vizsgálataink körébe, melyek mikrobiológiai aktivitásának megállapítását, illetve a humusztartalom és a pH-értékek beállítását követően határoztuk meg 4 különböző peszticid hozzáférhető és felvehető mennyiségét modellkísérletek kivitelezésével. Az általunk vizsgált három talaj nagyban különbözik egymástól, és egy-egy kiválasztott paraméter jól meghatározott változtatása (humusztartalom növelése, pH-értékek változtatása) egyértelművé teszi az egyes talajparaméterek hatását a peszticidek adszorpciójának a mértékére. A fentiekből adódóan modellvizsgálataink új, pontos és specifikus információt szolgáltatnak a peszticidek biohosszú hozzáférhető mennyiségét befolyásoló tényezők szerepéről.

Előzmények

Peszticid-talaj kölcsönhatásokra vonatkozó eddigi tanulmányok döntően az adszorpció, kimosódási, és a talajokban történő lebomlási folyamatok feltárására koncentráltak. Mikrobiológiai vizsgálatok során speciális, peszticid-lebontó mikroba törzsek talajok kármentesítésére való alkalmazhatóságát tanulmányozták [15, 16, 17]. A különböző típusú reális talajok jelentősen eltérő mikroflórájának a peszticidek biohosszú hozzáférhető- és felvehető mennyiségére gyakorolt hatását eddig még nem vizsgálták. A különböző típusú talajok által adszorbeált peszticid-mennyiség eltérő értékeit egyes kutatások a talajok változatos fizikai és kémiai paramétereivel magyarázták, azt azonban nem tudták megállapítani, hogy melyik talajtulajdonság milyen mértékben befolyásolja a peszticidek megkötődését. A karbendazim adszorpciójának különböző talajparaméterekkel való kapcsolatának vizsgálatokor kaolinit, montmorillonit és tőzeg jelenlétének hatását tanulmányozták [18].

4. Peszticidek fotodegradációs mechanizmusainak az összefüggése a környezeti paraméterekkel

A vizsgálatok célja és tartalma

A peszticidek bomlását számos környezeti tényező befolyásolja, melyek közül a leginkább döntő hatást a termőtalajok eltérő sajátosságai gyakorolják a peszticidek átalakulási folyamataira. Célkitűzésünk az volt, hogy információt nyerjünk a peszticidek degradációját befolyásoló környezeti paraméterek szerepére vonatkozóan két peszticid (acetoklór és EPTC) beható, modellszerű tanulmányozása által. Barna és homoktalajok fémtartalmának peszticidek bomlására gyakorolt hatásának vizsgálatához fémeket tartalmazó és fémektől extrakciós eljárással mentesített talajmintákat egyaránt alkalmaztunk. Az esetlegesen képződő fémkomplexeiket spektrofotometriás technikával vizsgáltuk. Kutatásaink kiterjedtek az egyes talajok szerves anyag tartalmának peszticid degradációra gyakorolt hatásának tanulmányozására is az alapvegyületek és a bomlástermékek azonosítása és analízise révén, GC-MS technika segítségével.

Előzmények

A korábbi vizsgálatok fókuszában döntően az alapvegyület és bizonyos fémek kölcsönhatásának feltárása állt. A talajok nehézfém-tartalmára irányuló eddigi vizsgálatok főleg a talajok fémtartalmának csökkentésére irányultak, melynek számos módja ismert: biológiai (fitoremediáció), mikrobiológiai, fizikai (pl.: zeolitos fémkivonás) [19, 20, 21, 22, 23]. Az esszenciális nehézfémek (Fe, Mn, Cu, Zn) felvételét befolyásoló környezeti paraméterek közül a

növényvédő szerek jelenlétét és hatásának mértékét vizsgálták napraforgó tesztnövény és glifoszfát levélfelületi peszticid alkalmazásával [24]. Ezen kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a glifoszfát talajban való vándorlása befolyásolhatja más, nem célzott növények Fe és Mn háztartását a növényi szövetekben kevésbé oldékony glifoszfát-fém komplexek képzése, valamint a gyökérzónában lezajló peszticid-fém interakciók révén.

5. Az eredményeink gyakorlati aspektusa

A peszticidek fotodegradációs hajlamának feltárása, illetve a potenciálisan élettani veszélyeket is magában hordozó bomlástermékek azonosítása hozzájárulhat az adott agrokemikáliák alkalmazásának ésszerűsítéséhez és minimalizálásához, ezáltal pedig élelmiszerbiztonság fokozásához biztonságos élelmiszer-alapanyagok előállításának elősegítése révén. A peszticidek átalakulása, biológiai felvehetősége, illetve hasznosulása mértékének vizsgálata lényeges információt jelent az egyes növényvédőszerek gyakorlati alkalmazásának tudatosabb és ésszerűbb megtervezése, valamint a releváns agrotechnológiai eljárások optimalizálása szempontjából.

II. Anyag és módszer

Az alkalmazott ágensek, módszerek és eszközök ismertetése

1. A vizsgált peszticidek és az alkalmazott talajok rövid jellemzése

Vizsgálatainkhoz 9 szerkezetileg és célcsoport szerint is eltérő karakterű, széles körben elterjedt növényvédő szert választottunk, és három különböző típusú talajon tanulmányoztuk az egyes peszticidek adszorpciós tulajdonságait. A Sigma Aldrich-tól beszerzett peszticidek HPLC tisztaságúak voltak. A vizsgálatokhoz alkalmazott talajok és a peszticidek főbb jellemzőit a 1. és 2. táblázat összesíti.

1. táblázat: A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összesítése

	Tudományos név	Vegyület-csoport	Hatása	Hatásmechanizmusa	Szerkezeti képlet
Atrazin	6-klór-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin	triazin	herbicide	fotoszintézis gátló	
Prometrin	N,N'-bis(1-metiletil)-6-(metiltio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin	triazin	herbicide	fotoszintézis gátló	
Terbutrin	N-(1,1-dimetiletil)-N'-etil-6-(metiltio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin	triazin	herbicide	fotoszintézis gátló	
Simazin	2,6-di(etilamino)-4-klór-1,3,5-triazin	triazin	herbicide	fotoszintézis gátló	
Diuron	3-(3,4-diklórfenil)-1,1-dimetilkarbamid	karbamid-származék	herbicide	fotoszintézis gátló	
Klórpirifosz	Dietil-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát	szerves-foszforsav-észter	inszekticide	kolinészteráz gátló	
Acetoklór	2-klór-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metil-fenil)-acetamid	acetanilid	herbicide	fehérjeszintézis gátló	
Karben-dazim	metil-(N-benzimidazol-2-ilkarbamát)	benzimidazol	fungicide	gombafonalak kialakulását gátolja	
EPTC	S-etil-dipropil-tiokarbamát	tiokarbamát	herbicide	kolinészteráz gátló	

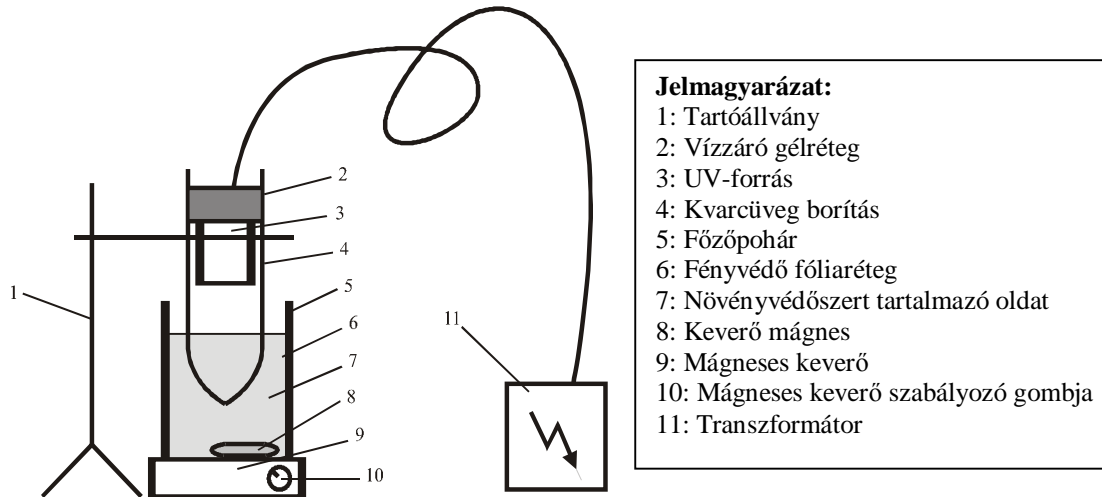
2. táblázat: A vizsgált talajminták fizikai és kémiai tulajdonságai

Talaj típusa	Homok (m%)	Homokliszt (m%)	Iszap (m%)	Agyag (m%)	pH (H ₂ O)	OM (%)	Fajlagos vezetőképesség (μs/cm)
Homok	94,8	5,2	n.k.	n.k.	6,53	2,06	64,2
Barna	6,0	41,0	31,0	22,0	6,60	5,94	82,0
Öntés	34,1	41,3	24,6	n.k.	7,96	7,07	111,0

2. UV-fotodegradációs kísérletek

A fényforrás egy Millipore gyártmányú, 15 W teljesítményű, bemerülő, kisnyomású higanygőzlámpa, ami 254 nanométer hullámhosszúságú fénysugarakat bocsát ki állandó intenzitással (1. ábra). Vizsgálatainkhoz azért volt szükséges 254 nanométeres hullámhosszal jellemezhető fotonokat alkalmazni, mivel ezek kellő energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az anyagok szerkezetében változást idézzenek elő tervezhető, követhető és nem túl kiterjedt időintervallumban. Emellett szem előtt kellett tartanunk azt is, hogy olyan fényforrással dolgozzunk, amely a természetben megtalálható sugárkomponenseket emittál, olyan fotonokat, melyek esetében már nem érvényesülnek teljes mértékben az atmoszférikus komponensek által bekövetkező természetes abszorpciós folyamatok. Peszticidek fotodegradációjára vonatkozó korábbi kutatások eredményei is megerősítik e hullámhossz alkalmazásának indokoltságát, racionalitását és kivitelezhetőségét [25, 26, 27].

A készüléket 220 voltos hálózatról lehet működtetni, és a fényforrást kívülről egy speciális kvarcüvegborítás védi, mely egyúttal a kibocsátott fénysugarakat is átengedi szűrés nélkül, ellentétben a hagyományos üveggel. A fényforrást a peszticidet tartalmazó oldatba merítve a besugárzás direkt módon az oldatban történik.



1. ábra: A degradációt kiváltó bemerülő UV-forrás

3. Vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatok

A vizsgálatok kezdeti szakaszában, a degradáció tényének igazolására, tehát a bomlástermékek detektálására vékonyréteg kromatográfiás módszert alkalmaztunk. A vizsgálatainkban alkalmazott vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatok során precoated Merck 5554 Kieselgel 60 F254 típusú filmet alkalmaztunk, amelyre néhány μl-nyi mintát vittünk fel, majd kloroform és metanol 9:1 arányú elegyével futtattuk. A vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatok elvégzéséhez az első fél órában 10 percenként, ezt követően 30 percenként történt a minták kivétele a besugárzás alatt

levő oldatból, kapilláriscső segítségével. Ezt követően mind a négy peszticid esetében azonos módon jártunk el: a fluoreszkáló anyagok helyzetét meghatároztuk, megállapítottuk a bomlás tényét, illetve megbecsültük a keletkezett degradációs termékek várható számát.

4. UV-spektrofotometriás vizsgálatok

Vizsgálataink során spektrofotometriás módszert alkalmaztunk a reakciók nyomonkövetése céljából, valamint a degradáció előrehaladása és a peszticid-fém komplexek képződése tényének igazolására. A besugárzott minta és a besugárzás nélküli alapvegyület abszorbanciája közti különbség a peszticid szerkezetében bekövetkező változásokkal hozható összefüggésbe. A peszticid-fém komplexek vizsgálatát a peszticidek és egyes fémoldatok ekvimoláris oldatainak különböző arányú elegyítését követően felvett spektrumai elemzésével hajtottuk végre.

5. Műszeres analitikai vizsgálatok (GC-MS, HPLC-MS)

A különböző időközönként vételezett mintákban található vegyületek azonosítása GC-MS, illetve HPLC-MS vizsgálati technikával történt.

A karbendazim minták mennyiségi meghatározását és a bomlástermékei analízisét Shimadzu típusú HPLC-MS (LC-20) készülékkel hajtottuk végre. Az alkalmazott oszlop típusa pHidelity C18 (3 µm x 150mm x 4,6 mm) (Restek). Az eluens 50:50 metanol:víz (0,6 % NH₃); pH=11 volt, 0,7 ml/perc áramlási sebességgel, a detektálás PDA-val 285 nm-en történt, 40 °C-os hőmérsékleten.

A GC-MS vizsgálatokat GC-GC/MS QP-2010S Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japan) műszer, HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonna, hélium vivőgáz (1 ml/perc) GC/MS QP-2010S típusú detektor (ionizációs mód: EI (70 eV)) alkalmazásával végeztük. A 3. számú táblázatban összegzett működési paraméterekkel:

3. táblázat: A GC/MS vizsgálatok működési paramétereinek összesítése

Peszticidek	T (liner)	Split arány	Kolonna hőmérsékleti adatai
Atrazin	200 °C	10:1	90 °C-ról 10 °C/perc 250 °C-ig (3 perc izoterm)
Prometrin	200 °C	10:1	60 °C (2 perc izoterm) 10 °C/perc 270 °C-ig (12 perc izoterm)
Simazin	200 °C	10:1	110 °C (2 perc izoterm) 15 °C/perc 240 °C-ig, 35 °C/perc 290 °C-ig (0,5 perc izoterm)
Terbutrin	200 °C	10:1	60 °C (2 perc izoterm) 32 °C/perc 270 °C-ig (8 perc izoterm)
Diuron	200 °C	10:1	70 °C (1 perc izoterm) 10 °C/perc 180 °C-ig, 20 °C/perc 220 °C-ig
Acetoklór	200 °C	10:1	80 °C-ról 15 °C/perc 280 °C-ig, (3 perc izoterm)
EPTC	200 °C	10:1	80 °C (0,5 perc izoterm) 15 °C/perc 280 °C-ig, 20 °C/perc 290 °C-ig (3 perc izoterm)
Klórpirifosz	200 °C	10:1	150 °C-ról 20 °C/perc 290 °C-ig, (3 perc izoterm)

A mintaelőkészítési folyamatok ismertetése

1. Fotodegradációs vizsgálatok

Az egyes peszticidek tiszta hatóanyagait vizsgáltuk, és a természetben előforduló viszonyokat legjobban modellező körülmények alkalmazására törekedtünk. Így elsődlegesen a peszticidek 200 ppm koncentrációjú vizes oldatait tettük ki UV-besugárzásnak, mely a karbendazim, a diuron és a triazin-származékok esetében kivitelezhetőnek bizonyult, míg oldékonysági problémák következtében az acetoklór, a klórpírifosz és az EPTC fotodegradációját butanolos oldatban valósítottuk meg és vizsgáltuk. Az így kapott oldatokban a degradációs folyamat előrehaladását és a termékek számát vékonyréteg kromatográfiás módszerrel ellenőriztük.

2. Peszticidek biohosszúéletű- és biofelvehető mennyiségének meghatározására irányuló vizsgálatok

- A talajminták fizikai előkészítése során a talajok homogenizálását követően a peszticidek 200 ppm koncentrációjú, metanolos oldatával kezeltük úgy, hogy 1 g talaj 100 µg aktív hatóanyagot tartalmazott. A talajminták 1-1 g-ját 30 ml extrahálószerrel extraháltuk 16 órán át. Extrahálószerként kloroformot, 80:20 metanol:víz elegyet, nátrium-acetát – ecetsav puffert (pH=5,6), CaCl_2 -oldatot és 5%-os huminsav-oldatot (SERA huminsavkoncentrátum) használtunk. A minták peszticidtartalmát kloroformmal extraháltuk, majd mennyiségi meghatározásuk a simazin, az acetoklór, a diuron és a klórpírifosz esetében GC-MS-technikával, a karbendazim esetében pedig HPLC-MS készülékkel történt.
- Peszticiddel különböző mértékben szennyezett talajokon a „100 szem búza” kísérlet metódusa szerint 21 napig nevelt búza, valamint kukorica növények gyökere és talaj feletti része által tárolt peszticid mennyiségét határoztuk meg. A kísérlet a következő minta elrendezésekkel jellemezhető: növény és peszticid nélküli kontroll; növény nélküli és 20 ppm, 100 ppm és 200 ppm peszticid tartalmú kontroll; 20 ppm-es peszticid kezelés 100 db búzacsírával; 100 ppm-es peszticid kezelés 100 db búzacsírával; 200 ppm-es peszticid kezelés 100 db búzacsírával háromszoros ismétlésben. A kukorica esetében alacsonyabb koncentrációjú peszticid-oldatokat alkalmaztunk: a talaj felületére 4, 8, 20, 200 ppm koncentrációjú növényvédő szert jutattunk ki. Kontrollként hasonlóan kezelt (normál és sterilizált), de be nem ültetett talajt használtunk.
- A csiperkegomba általi peszticid biofelvehetőséget modellező vizsgálatokat kereskedelmi forgalomban is kapható csiperkegomba komposzttal végeztük. Adott mennyiségű komposztra a takaróföldön keresztül a következő növényvédő szer kombinációkat juttattuk ki: 5-10-15 ml/m² Mirage + 10ml/m² Nomolt, illetve 5-10-15 ml/m² Sporgon + 10ml/m² Nomolt (az egyedi hatóanyagok teflubenzuron, illetve prokloráz 0,5-1,5 ppm koncentrációban). A mintákat 25°C-on tartottuk, folyamatosan öntöztük, így 14 nap alatt fehér gombafonál szőtte át a takaróföldet, majd azokat 18°C-ot, megfelelő páratartalmat biztosító klímakamrába helyeztük.
- A minták peszticidtartalmának meghatározásához a növényi részeket folyékony nitrogénes fagyasztást követően porítottuk, a peszticid-tartalmát kloroformmal extraháltuk, mennyiségét GC-MS technikával határoztuk meg.
- Minden mintát háromszor készítettünk el, és a növényvédőszerek mennyiségét három párhuzamos mérésből állapítottuk meg.

3. A biohosszúéletűséget és a biofelvehetőséget befolyásoló paraméterek vizsgálata

- A talajok mikroflórájának tényleges hatását összetételükön kívül összes enzimaktivitásuk is meghatározza. Ezért meghatároztuk mindhárom talaj mikrobiológiai aktivitását különböző

állapotokban (sterilizált, légszáraz, négy napig nedvesen inkubált) fluoreszcein-diacetáttal, melyből az enzimek hatására képződött fluoreszcein mennyiségét fotometriás módszerrel állapítottuk meg. A keletkezett fluoreszcein mennyisége egyenesen arányos a talajok mikrobiológiai aktivitásával. A peszticid kijuttatása vizes oldatban történt (a metanolos oldat a mikrobák pusztulását, a talaj sterilizálását okozta volna), de a mintaelőkészítési eljárás további lépései megegyeznek a hozzáférhető mennyiség meghatározása esetében alkalmazottakkal. A mikrobiológiai aktivitásnak a peszticidek hozzáférhető mennyiségére gyakorolt hatását: simazin, acetoklór és diuron esetében vizsgáltunk. A méréseket három párhuzamos sorozatban, kontroll alkalmazásával, három ismétlésben végeztük.

- A talajok humusztartalmának változtatását az alábbi táblázatban ismertetett módon, tőzeg granulátum hozzáadásával valósítottuk meg, majd az MSZ szerinti módszerrel határoztuk meg a talajok eredeti és a humuszkészítménnyel megnövelt szervesanyag-tartalmát. Négy peszticid esetében vizsgáltuk a talajok humusztartalmának hatását a hozzáférhető mennyiségre, amelyek a következők: simazin, acetoklór, diuron, pirimikarb. A peszticidek talajra való kijuttatása, az alkalmazott extrahálószeres és egyéb minta előkészítési eljárások a hozzáférhető mennyiség megállapításánál leírtakkal megegyező módon történtek.

<i>Minta</i>	<i>Minta előkészítés</i>	<i>A vizsgált talajok szervesanyag-tartalma (%)</i>		
		<i>Barna erdőtalaj</i>	<i>Homok talaj</i>	<i>Öntés talaj</i>
<i>Kontroll</i>	10 g talaj + 0 g tőzeg granulátum	5,94	2,06	7,07
<i>1.minta</i>	9 g talaj +1g tőzeg granulátum	17,83	16,43	26,70
<i>2.minta</i>	8,5 g talaj +1,5 g tőzeg granulátum	24,11	25,07	34,61
<i>3.minta</i>	8 g talaj +2 g tőzeg granulátum	30,17	34,02	42,03

- A talajok pH értékének növelését szilárd nátrium-hidrogén-karbonáttal, csökkentését pedig perklórsav-oldattal (0,1 M) hajtottuk végre az alábbi táblázatban ismertetett módozatokkal. Az egyes talajokat 10-20 ml desztillált víz hozzáadás után homogenizáltuk, majd a víz eltávolítását követően a további mintaelőkészítési eljárások megegyeztek a hozzáférhető mennyiség meghatározása esetében alkalmazottakkal.

<i>Minta</i>	<i>A vizsgált talajok pH-értéke</i>					
	<i>10 g talajhoz adott sav- és lúgmennyisége k</i>	<i>Barna erdő-talaj</i>	<i>10 g talajhoz adott sav- és lúgmennyiségek</i>	<i>Homok talaj</i>	<i>10 g talajhoz adott sav- és lúgmennyisége k</i>	<i>Öntés talaj</i>
<i>1.minta</i>	0,1 g NaHCO ₃	7,03	1,0 g NaHCO ₃	7,32	0,1 g NaHCO ₃	8,70
<i>2.minta</i>	0,5 g NaHCO ₃	7,66	3,0 g NaHCO ₃	7,71	0,5 g NaHCO ₃	8,62
<i>Kontroll</i>	-	6,60	-	6,53	-	8,18
<i>3.minta</i>	1 ml HClO ₄	5,91	1 ml HClO ₄	6,07	1 ml HClO ₄	7,44
<i>4.minta</i>	3 ml HClO ₄	5,52	3 ml HClO ₄	5,51	1 ml HClO ₄	7,02

4. Peszticidek fotodegradációját befolyásoló talajparaméterek vizsgálata

A vizsgált peszticidek közül az acetoklór 200 ppm, míg az EPTC 50 ppm koncentrációjú metanolos oldatát alkalmaztuk a talajszuszpenziók elkészítéséhez és a további vizsgálatokhoz homoktalaj és barna erdőtalaj esetében. Az alkalmazott koncentrációk az egyes peszticidek egyedi vizsgálhatóságának körülményeihez és oldhatóságához igazodtak, mivel kisebb koncentrációjú minták esetében az alapvegyületek illékonyasága és az adszorpció folyamatok következtében a kromatografálhatóság nem adódott megfelelően.

Eltérő módon előkészített mintákat tanulmányoztunk a vizsgálatokkal összefüggő részfeladatoknak megfelelően:

- 1. minta: az acetoklór-oldat 300 ml-ét UV-sugárzásnak tettük ki, és a hatóanyag analízisét GC-MS technika alkalmazásával valósítottuk meg a fotoindukált degradáció során keletkező bomlástermékek meghatározása céljából.
- 2. minta (sötét kontroll): az előző vizsgálat idejével megegyező ideig, ugyanolyan mennyiségű oldatot fénytől elzártan tartottunk, majd összetételét GC-MS technikával vizsgáltuk. Az eredmények alapján megállapítható a hidrolízis mértéke.

A talajokat úgy készítettük elő, hogy az egyes talajparamétereknek a növényvédőszer bomlására gyakorolt hatásának mértékét pontosan meg lehessen határozni. Ez alapján háromféle talajon vizsgáltuk a peszticiddegradációt: normál, kezeletlen talajon, fémmentes talajon és szerves anyag-mentes talajon.

- 3. minta: a fémmentes talaj előkészítésekor a normál talaj fémtartalmát EDTA-oldattal vontuk ki, peszticiddel való kezelést követően 1, és 5 órás UV-sugárzásnak tettük ki. A talajok fémtartalmát AAS-technikával analizáltuk.
- 4. minta: a talaj szerves anyagainak roncsolása salétromsavval és hidrogén-peroxiddal történt. A talajszuszpenzió a korábbiakban ismertetett módon készült.
- 5. minta: a talaj fémtartalmának a peszticidek bomlására gyakorolt hatásának vizsgálatához a következő fémsók oldatait alkalmaztuk modellként: ZnSO_4 , CuSO_4 , MnSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)$. A 200 ppm koncentrációjú peszticid-oldatokhoz (300 ml) ezzel ekvimoláris mennyiségben adtunk fémsókat. Az így kapott fém-pesticid oldat UV-kezelése 5 órán keresztül történt.
- 6. minta: a peszticidek perzisztenciájának megállapítására sötét kontrollt állítottunk be, mellyel a peszticidek száraz és fénytől elzárt közegben bekövetkező bomlási folyamatairól nyertünk információt. Normál és fémmentes (EDTA-val extrahált) talajokat (barna erdőtalaj és homoktalaj) peszticid-oldatokkal kezeltük, majd 14 napon keresztül, napi mintavételezéssel állapítottuk meg a perzisztenciájukat.

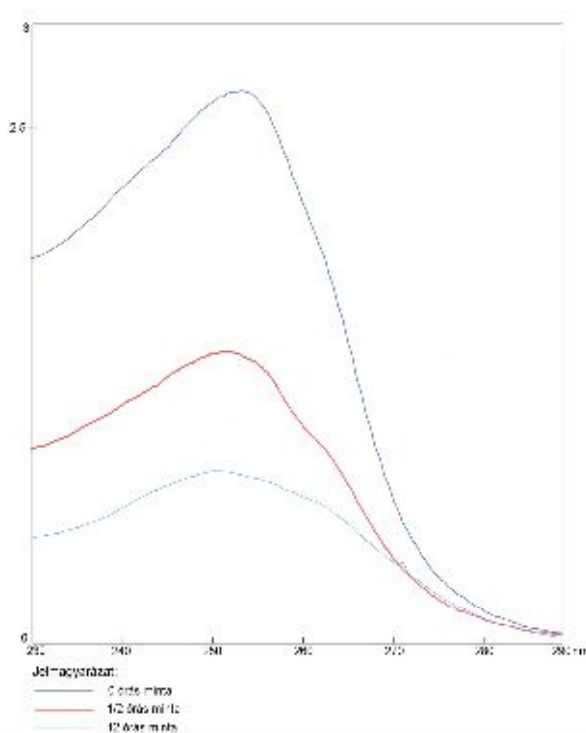
III. Eredmények

1. Peszticidek fotodegradációjára irányuló vizsgálatok

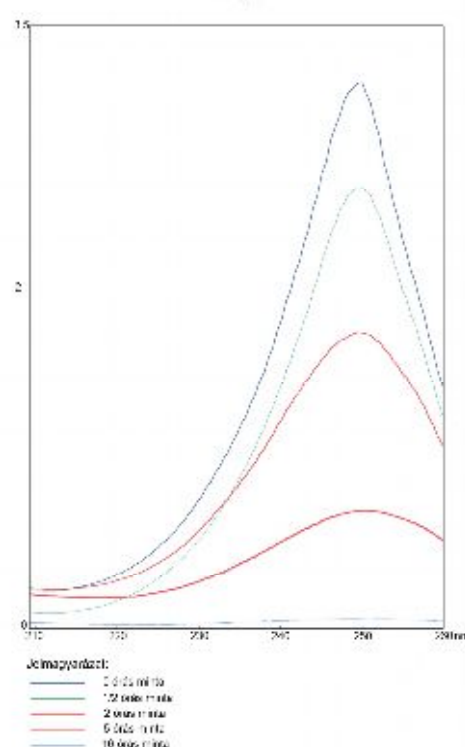
1.1. UV spektrofotometriás vizsgálatok

A spektrofotometriás vizsgálatok eredményei is alátámasztották a vékonyréteg kromatográfiásan igazolt bomlások tényét. Ezt követően a különböző ideig tartó besugárzásnak kitett mintákat külön-külön vizsgáltuk, és a besugárzást megelőzően felvett UV-látható spektrumaikkal összevetve megállapítottuk, hogy az idő előrehaladtával, tehát nagyobb fotoimpulzus közlésnek megfelelően lényegi eltérések mutatkoztak az UV-spektrumokban. Ily módon tehát lehetett következtetni a fotodegradáció megvalósulására, azonban a bomlási mechanizmusokra egyáltalán nem, mivel a jelentős számú, fényelnyelésre képes csoport együttes jelenléte nem szolgáltatott jól elkülöníthető csúcsokat (lásd az alábbi ábrákat: 2-4. ábra). Az UV-spektrumok felvétele segítségével nem csak a fotobomlás lejátszódásának tényét, hanem annak befejeződésének az időpontját is meg tudtuk határozni.

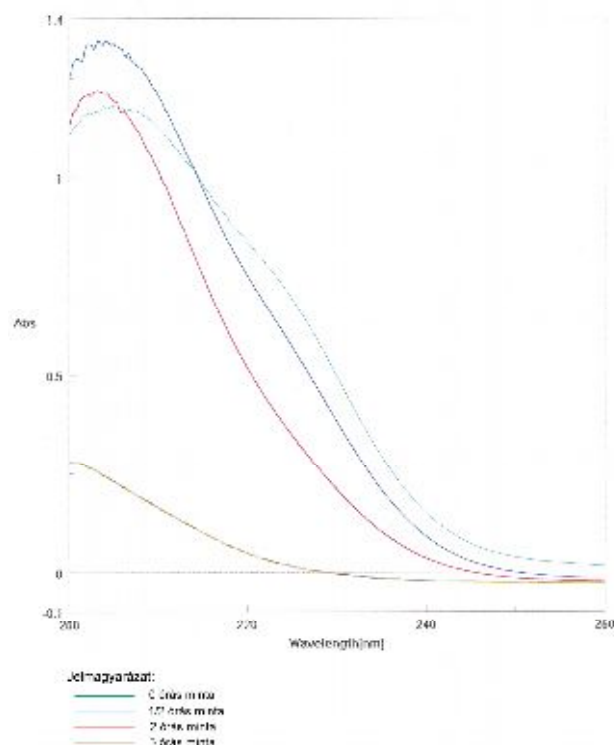
A spektrumok felvételekor az anyagok abszorbanciáját 200- 300 nm-es tartományban vizsgáltuk, mivel itt adódott a fényelnyelési maximum.



2. ábra: A simazin különböző besugárzási időpontokban felvett UV spektrumai



3. ábra: A klórpírifosz különböző besugárzási időpontokban felvett UV spektrumai



4. ábra: Az EPTC különböző besugárzási időpontokban felvett UV spektrumai

1.2. A vizsgált peszticidek fotolitikus degradációs mechanizmusa (GC-MS, HPLC-MS vizsgálatok)

Az előzetes vizsgálatok során nyert, fotodegradációra utaló adatok megerősítést nyertek a finomanalitikai vizsgálatok, így a HPLC-s, illetve GC-s elválasztásokat követő tömegspektrometriás analízisek által. Ilyen irányú elemzéseink fő célja az volt, hogy az egyes bomlási intermediereket azonosítsuk, illetve a degradációs mechanizmust megállapítsuk. Az alábbiakban az egyes peszticidekre vonatkozó vizsgálatok eredményeit külön-külön közöljük.

1.2.1. Karbendazim

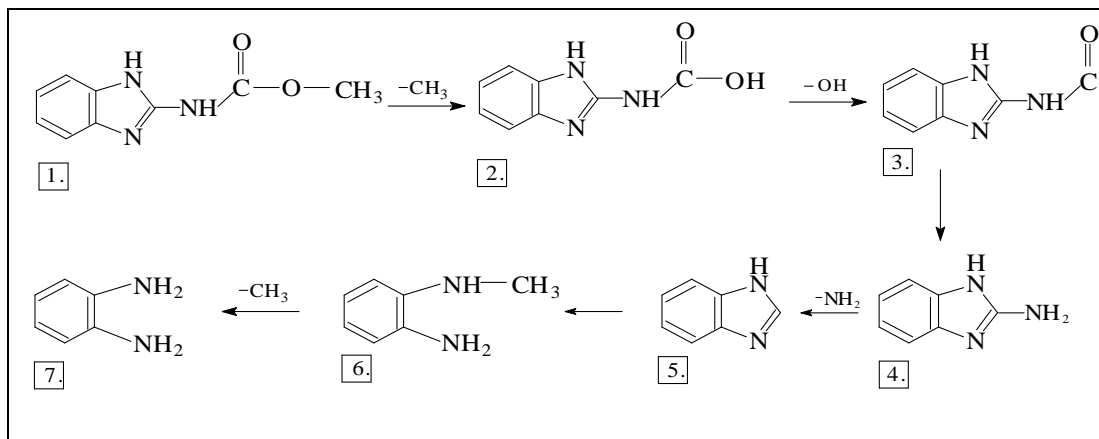
A karbendazim (1.) bomlása során nem jelennek meg alternatív reakcióutak, minden egyes degradációs intermedier csak egy, jól meghatározott terméké alakul át (5. ábra). UV-fotonok hatására aránylag hamar végbemegy az első degradációs folyamat: egy metil-csoport lehasadásával 2- benzimidazol-karbaminsav (2.) keletkezik. Ez a köztitermék igen csekély stabilitásúnak mutatkozott, mivel 30 perc besugárzást követően egy átmeneti köztiterméken (3.) keresztül 2-amino-benzimidazollá (4.) alakult tovább. Ez a degradációs termék az irodalmi adatok szerint megtalálható a hosszú ideig karbendazimmal kezelt növényekben is [28], tehát biológiai bomlás következtében is kialakulhat. Szintén ezt a degradációs terméket kapták a karbendazim 254 nm-en történő fototranszformációját tanulmányozó kutatók is, melynek keletkezése a fotohidrolízis mechanizmusával magyarázható [6].

A két órányi UV-foton közlést követő GC-MS vizsgálatok már nem igazolták a 2-benzimidazol-karbaminsav jelenlétét, azonban ez a vegyület az egy órás mintavételnél még kimutatható volt a kapott spektrumokon.

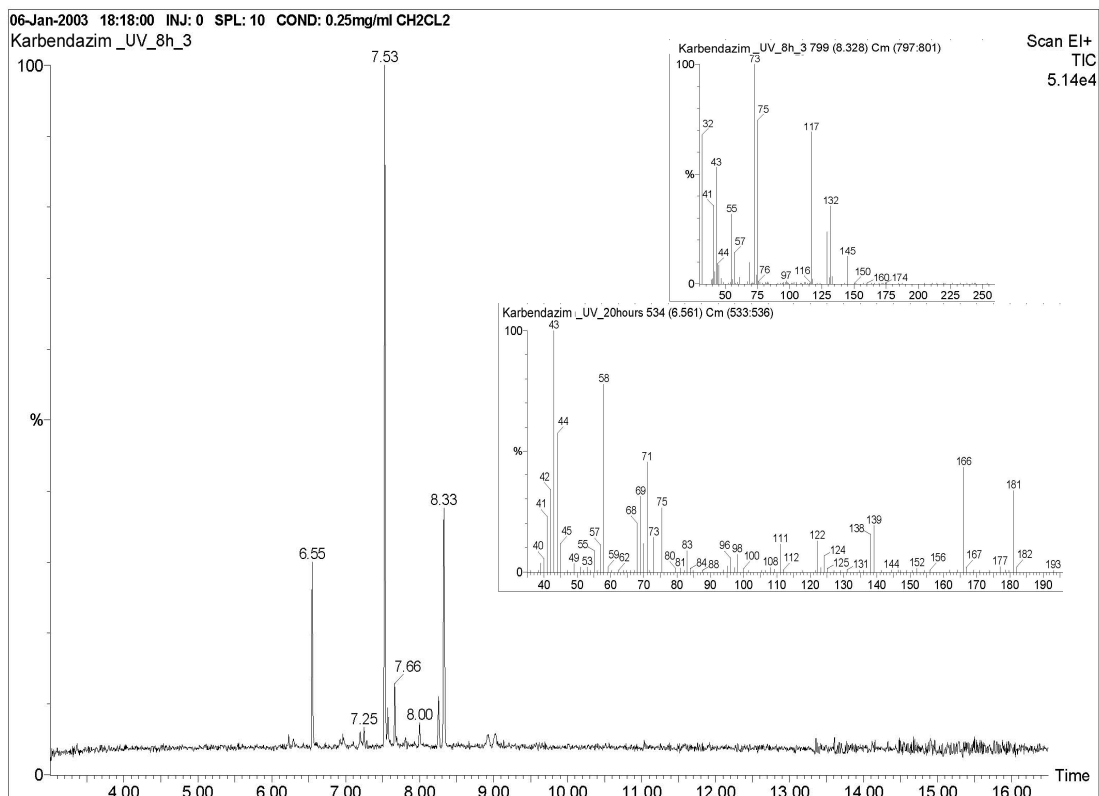
A 2-amino-benzimidazol, mint bomlási köztitermék már stabilabbnak tekinthető, mivel csupán több órányi fotoimpulzus hatására degradálódik, nevezetesen benzimidazollá (5.). A köztitermékek közül ez a leginkább perzisztens a fényvel szemben, ugyanis 6 óra besugárzás

volt szükséges ahhoz, hogy az imidazolgyűrű felnyíljon, és 2-metil-amino-anilin (6.) keletkezzen (6. ábra). A fotodegradáció végterméke ezt követően alakul ki az előbbi vegyület N-metil kötésének felszakadása által, és így 1,2-diamino-benzol (7.) képződik, melynek toxikus hatását a mikrobiológiai vizsgálatink is igazolták. Vizsgálataink során azonosított termékek retenciós idejüket és molekulatömegüket a 4. táblázat összesíti.

Összegzés: Vizsgálataink alkalmával tehát a kapott öt köztitermék azonosítása mellett megállapítottuk a karbendazim fotobomlási mechanizmusát. Ez új eredménynek tekinthető, mivel szakirodalmi adatok szerint a 2-amino-benzimidazon kívül más metabolitot eddig nem azonosítottak.



5. ábra: Karbendazim fotodegradációjának reakciómechanizmusa



6. ábra: A karbendazim GC-kromatogramja 8 órás UV-besugárzását követően és a főbb termékek tömegspektruma

4. táblázat: A karbendazim bomlásakor keletkező termékek molekulatömege és retenciósi ideje

Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciósi idő (min)
1. metil-benzimidazol-2-ilkarbamát	191	7,530
2. 2- benzimidazol-karbaminsav	177	6,561
3. 2-benzimidazol-ilkarbamát	161	8,328
4. 2-amino-benzimidazol	133	8,280
5. benzimidazol	118	7,662
6. 2-metil-amino-anilin	122	8,003
7. 1,2-diamino-benzol	108	7,248

1.2.2. Acetoklór

Az acetoklór fotodegradációja nem egy kizárólagos úton játszódik le, mivel a kísérleti adatok alapján összesen 3 degradációs útvonal jelenik meg (7. ábra).

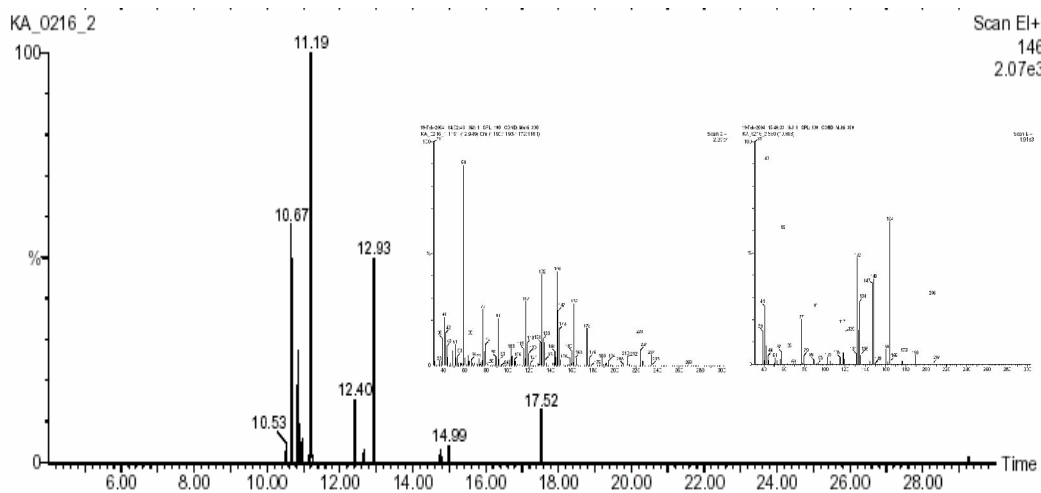
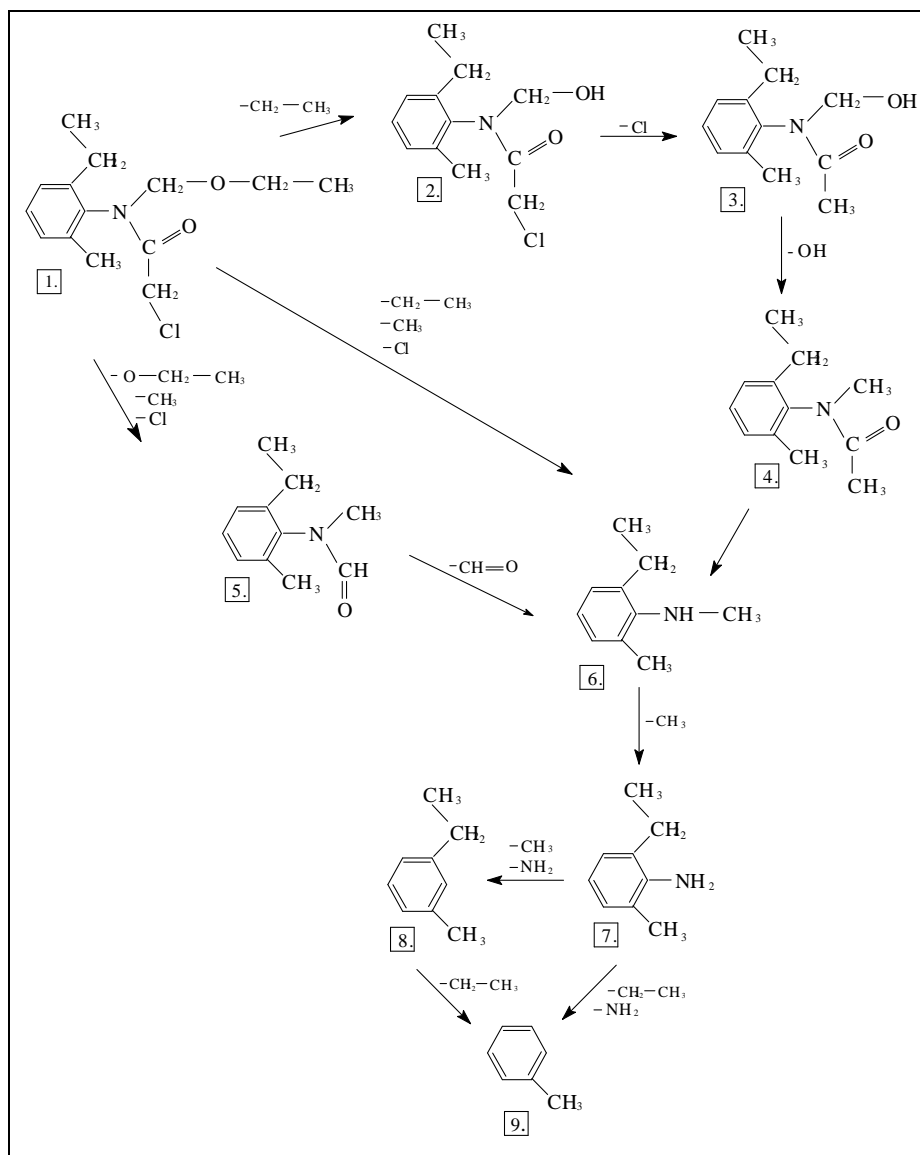
A fotodegradáció kezdetén, egy óra UV- besugárzást követően az N-etoximetil csoport éterkötésének felszakadásával 2-klór-N-hidroximetil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid (2.) keletkezett, majd a további besugárzás hatására a klorocsoport leszakadása N-hidroximetil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamidot eredményezett (3.). Ezen köztitermékek a jelenlétét igazolták a tömegspektrumok a degradáció kezdeti szakaszában, melyekből a hidroxil-csoport távozásával N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid (4.) közterméken vagy az alapvegyületből közvetlenül képződő N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)formamidon (5.) keresztül N-metil-N-(2-etil-6-metil)-anilint (6.) kaptunk, ezért vázolható fel két bomlási alternatíva a fotodegradáció első szakaszában (8. ábra).

A Coleman és munkatársai által feltételezett biodegradációs mechanizmus alapján a biológiai bomlás az N-etoximetil-csoport leszakadásával kezdődik, és így a degradáció első lényeges köztterméke a CMEPA (2-klór-N-(2-metil-6-etilfenil)-acetamid) [29]. Ettől eltérően mi a deklórozást és az éterkötés szakadását igazoltuk a fotokémiai reakció során.

Valamennyire kézenfekvő az a tény az előbbi molekula szerkezetét és stabilitási viszonyait figyelembe véve, hogy a bomlás következő lépcsőjében a leginkább labilis N-metil kapcsolat fog megszűnni további UV- besugárzás hatására, ami 2-etil-6-metil-anilin (7.) keletkezését eredményezi. Ez a degradációs termék az acetoklór májmikroszómákon való biodegradációjakor is létrejöhet Coleman feltételezése szerint [29] is. Más vizsgálatok szerint az acetoklór biodegradációjakor dialkilbenzokinon-imin is képződhet, mely genotoxikus az emberi limfocitákra [30]. Talajból és talajvízből kimutatott acetoklór metabolitokat (oxánsav, szulfonsav, etánszulfonsav, ESA [31]) vizsgálataink során nem kaptunk

A fotobomlás következő szakaszában a GC-MS eredmények alapján megjelenik a bomlás végterméke, a toluol (9.), azonban lehetséges egy indirekt degradációs útvonal is, mely szerint először 1-etil-3-metil benzol (8.) keletkezik, és a fotodegradáció végterméke ebből a vegyületből is származtatható (5. táblázat). A toluol, mint egyedüli terminális bomlási vegyület a mikrobiológiai vizsgálataink eredményei szerint is mikrobagátló hatású.

Összegzés: A vizsgálataink révén azonosított fő degradációs termékek közül hármat az acetoklór biodegradációjára irányuló kutatások, illetve az acetoklór fotolitikus degradációjának vizsgálata során korábban is azonosítottak [81], azonban degradációs mechanizmus feltárására nem vállalkoztak. A további köztitermékek azonosítása és az általunk felállított bomlási mechanizmus azonban nagyban hozzájárul az acetoklór környezetben történő valós átalakulási folyamatainak pontos megértéséhez.



8. ábra: Az acetoklór 3 órás besugárzását követően nyert fotodegradációs termékeinek gázkromatográfiás kromatogramja és a főbb termékek tömegspektruma

5. táblázat: Az acetoklór bomlásakor keletkező termékek molekulatömege és retenciósi ideje

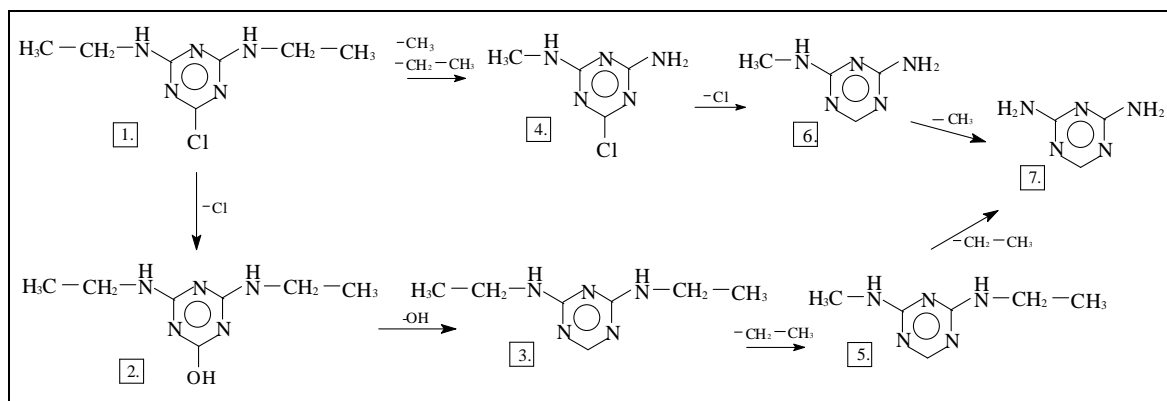
Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciósi idő (min)
1. 2-klór-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	269,5	12,950
2. 2-klór-N-hidroximetil- N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	241,5	17,543
3. N-hidroximetil-N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	207,0	10,668
4. N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	191,0	11,195
5. N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)formamid	176,0	10,468
6. 2-etil-6-metil-N-metil-anilin	149,0	12,408
7. 2-etil-6-metil-anilin	135,0	10,530
8. 3-etil-toluol (1-etil-3-metil benzol)	120,0	14,990
9. toluol	92,0	10,855

1.2.3. Simazin

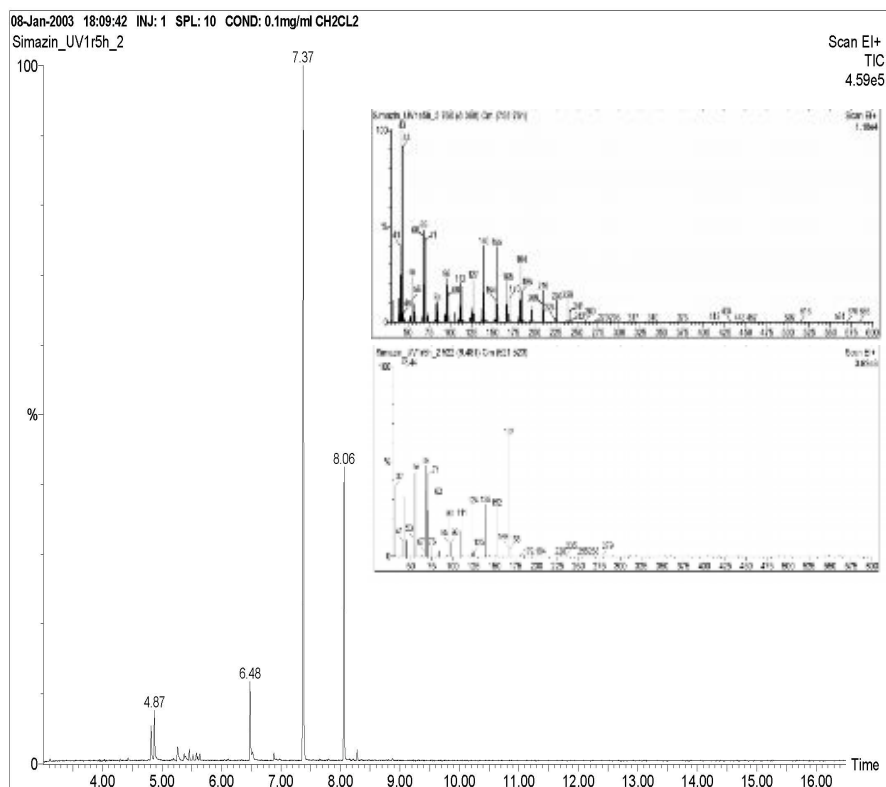
A simazin (1.) bomlása UV fotonok hatására két párhuzamos reakcióúton mehet végbe (9. ábra). A két alternatív átalakulási módzat létjogosultságát a különböző időpontokban felvett tömegspektrumok igazolták, ugyanis a mechanizmusban feltüntetett párhuzamos reakcióutakon szereplő termékek a degradáció megfelelő stádiumában egymás mellett is megfigyelhetők (10. ábra). A fotodegradáció folyamata vagy egy kloro-csoport leszakadásával és 2,4-di(etilamino)-6-hidroxi-1,3,5-triazin (2.) származék keletkezésével indul, vagy egy olyan termék is kialakulásával, melyben a kloro-szubsztituens változatlanul megtalálható, azonban az N-etil csoportok változnak. Érdekes módon ebben a köztitermékben egyrészt az egyik N-C kötés felhasítása által egy amino csoport található, illetve a kiindulási vegyület másik N-etil-csoportjának a demetilizálásával N-metil származék keletkezett. Ily módon a szimmetrikus simazinból egy aszimmetrikus 2-metilamino-4-amino-6-kloro-1,3,5-triazin (4.) intermedier jön létre. Ez a vegyület először klórvesztéssel megy keresztül (6.), majd az aszimmetrikus molekulában további UV-besugárzás hatására az N-metil-kötés bomlik fel, és így egy szimmetrikus 2,4-diamino-1,3,5-triazin (7.) képződik végtermékként (6. táblázat).

A másik párhuzamos reakcióút első fázisában kialakult deklórozott köztitermék (2.) lépcsőzetes etilvesztést szenved, ezáltal két lépcsőben, egy-egy N-etil kötés felszakadásával végtermékként ugyanaz a szimmetrikus 2,4-diamino-1,3,5-triazin (7.) jelenik meg, amelyet a párhuzamos átalakulási módzat eredményeként kaptunk.

Összegzés: A simazin fotolitikus degradációjára irányuló eddigi kutatások a degradáció tényét állapították meg, valamint az azt befolyásoló tényezőket vizsgálták. A vizsgálataink során keletkeztetett degradációs termékek azonosítása és a bomlási mechanizmus felállítása e tekintetben újszerű és tágabb dimenziójú eredménynek számít.



9. ábra: A simazin fotodegradációjának javasolt reakciómechanizmusa



10. ábra: A simazin másfél órás UV- besugárzását követően kapott minta GC- kromatogramja és a két fő degradációs termék tömegspektruma

6. táblázat: A simazin bomlásakor keletkező termékek molekulatömege és retenciós ideje

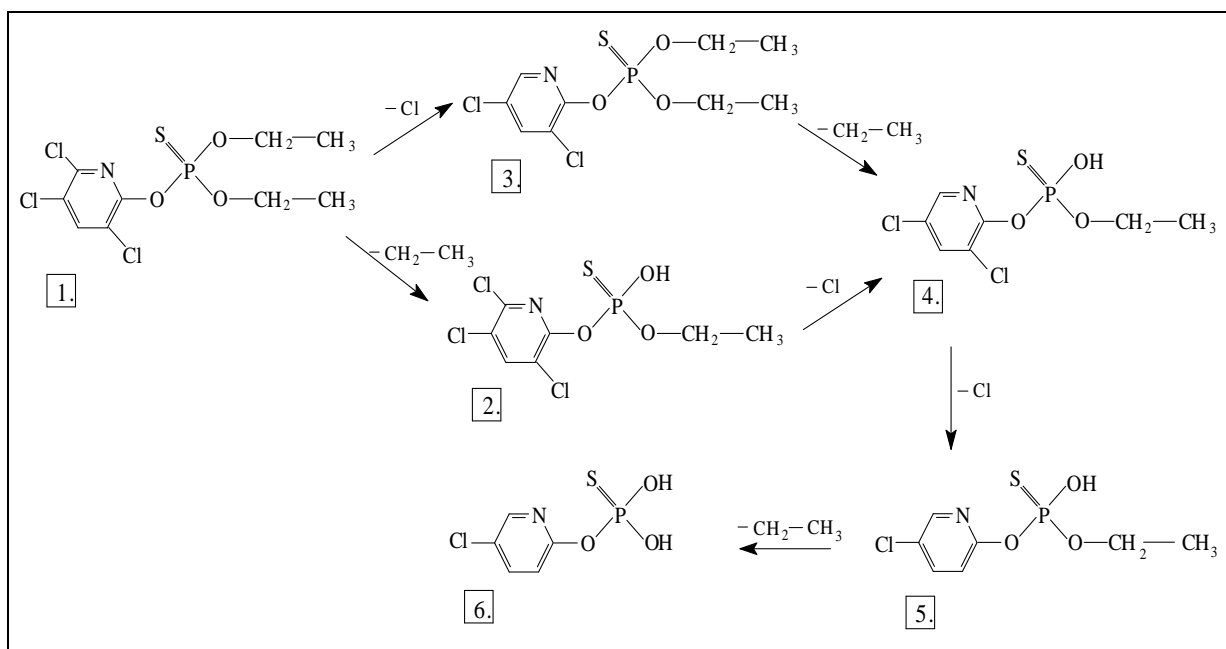
Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1. 2,6-di(etilamino)-4-kloro-1,3,5-triazin	201,7	7,374
2. 2,4-di(etilamino)-6-hidroxi-1,3,5-triazin	183,2	8,061
3. 2,4-di(etilamino)-1,3,5-triazin	167,2	6,481
4. 2-metilamino-4-amino-6-kloro-1,3,5-triazin	159,7	5,327
5. 2-etilamino-4-metilamino-1,3,5-triazin	139,2	3,774
6. 2-metilamino-4-amino-1,3,5-triazin	125,2	5,321
7. 2,4-diamino-1,3,5-triazin	111,2	4,914

1.2.4. Klórpírifosz

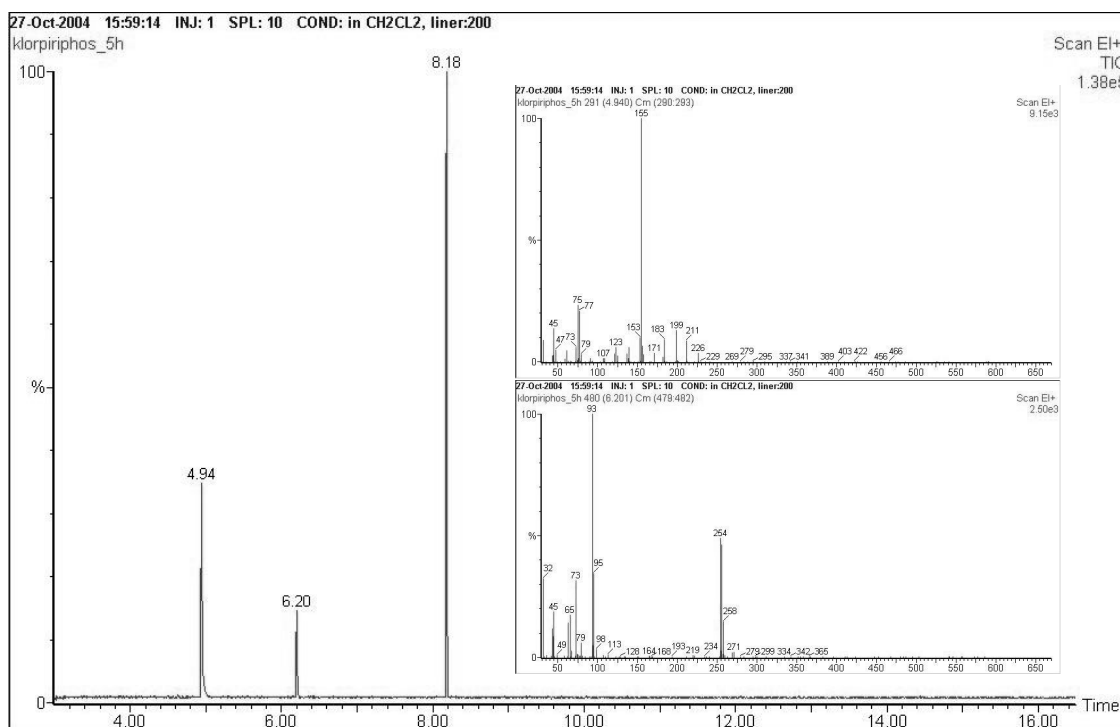
A klórpírifosz (1.) fotobomlása két reakcióúton valósulhat meg. Kezdődhet egy kloro-csoport leszakadásával vagy egy etil csoport távozásával is, ennek megfelelően a kezdetben kapott két bomlástermék a O,O-dietil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát (3.), és a O-etil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát (2.) (11. ábra). További fotoimpulzusok hatására mindkettő O-etil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfáttá (4.) alakul. E köztitermék jelenlétét az öt órás tömegspektumok is alátámasztják. A degradáció következő lépésében egy újabb kloro-csoport válik le, és O-etil-O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfátot (5.) kapunk (12. ábra). A másik etilcsoport leszakadása O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfátot (6.) eredményezett. A gázkromatográfiás kromatogramok alapján elmondható, hogy 16 órás besugárzást követően a klórpírifosz teljes mértékű fotobomlást szenved, és gyakorlatilag csak a degradáció végterméke van jelen a reakcióterben (7. táblázat).

A klórpírifosz biológiai degradációja a mi vizsgálatainktól eltérő metabolitokat eredményezett: 3,5,6-trikloro-piridin-2-ol (TCP), 3,5,6-trikloro-2-metoxi-piridin (TMP) keletkezését mutatták ki megfelelő mikrobák hatására [32]. A döntő különbség a fotokatalitikus reakciók eredményeként kapott degradációs termékekhez viszonyítva az, hogy a biológiai enzimek képesek a P-O kötés hasítására, míg az UV-fotonok ezt nem voltak képesek megbontani. Ez egy igen lényeges különbség a két lebomlási utat figyelembe véve. A fotolitikus degradáció veszélyét fokozza, hogy a peszticidmaradványként megjelenő P-OH kötések a mi vizsgálataink által igazoltan toxikus jelleget kölcsönöznek a terméknek, míg ugyanez a TCP esetében nem áll fenn, itt toxikus hatást nem bizonyítottak.

Összegzés: Az eddigi vizsgálatok a klórpírifosz degradációjára vonatkozóan csupán a biológiai átalakulás tanulmányozására irányultak. Az általunk azonosított öt degradációs termék, valamint a megállapított bomlási mechanizmus eddig kevésbé vizsgált és feltárt folyamatrendszer megértéséhez vezet, és igen lényeges különbségekre mutattunk rá a biológiai és a fotokémiai degradáció között.



11. ábra: A klórpírifosz fotodegradációjának reakciómechanizmusa



12. ábra: A klórpírifosz 5 órás UV- besugárzását követően vett mintájának GC- kromatogramja, valamint a két fő degradációs termék tömegspektruma

7. táblázat: A klórpírifosz bomláskor keletkezett azonosított termékek molekulatömege, retenciós ideje

Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1. O,O-dietil-O-(3,5,6-trikloro-2-piridil)-tiofoszfát	350,6	8,180
2. O-etil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát	323,0	5,861
3. O,O-dietil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát	316,5	5,710
4. O-etil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát	288,5	6,661
5. O-etil-O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfát	254,0	6,201
6. O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfát	225,5	4,940

1.2.5. EPTC

Az EPTC (1.) fotolitikus bomlása UV fotonok hatására hamar bekövetkezik, az első degradációs termék megjelenése már a húsz perces besugárzást követően vett mintából kimutatható volt. A degradáció kezdetén két bomlási alternatíva valósulhat meg (13. ábra). A GC-kromatogramok alapján nagyobb mennyiségben az S-etil-csoport leválásával kapott köztitermék, N,N-dipropil-formamid keletkezik (2.), melyből további fotoimpulzusok hatására az N-propil csoportok demetiliződésével tripropilamin (3.) dipropil-amin (4.) dipropil-etil-amin (5.) köztitermékek keletkezésével kapjuk végtermékünket az N,N-dietil-amidot (7.). Az alapvegyületből kis mennyiségben az N-C kötés felhasadásával illetve egy etil-csoport bekötődésével N,N-dietil-propionamid (6.) képződik (8. táblázat).

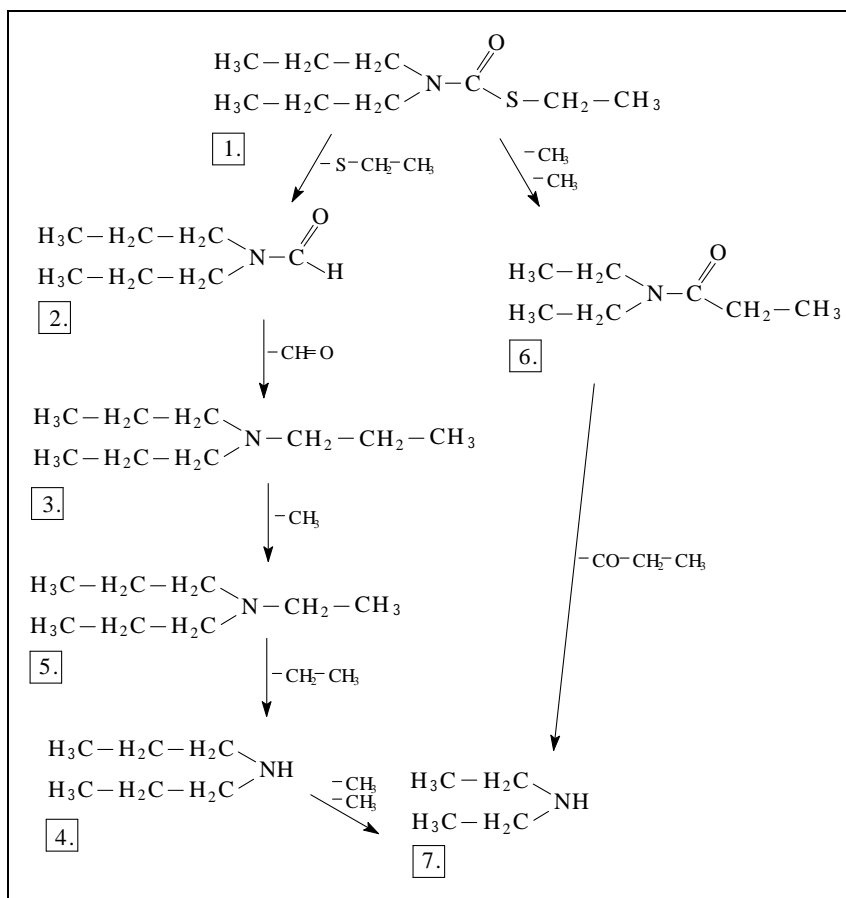
Az EPTC biológiai degradációjakor keletkező EPTC-szulfon és EPTC-szulfoxiddal szemben [26, 33] fotodegradációs vizsgálataink során mi az S-etil valamint az N-propil csoportokban bekövetkező változásokat tapasztaltunk. Az EPTC fotodegradációjára irányuló korábbi kutatásokkal analóg módon igazoltuk az S- és N-alkil csoportok leválásával képződő

közttermékek létezését, azonban ketoformil és ketokarbonil származékok csak TiO_2 által katalizált fotodegradáció során keletkeznek [34, 35].

Összegzés: Mint azt az EPTC degradációjával kapcsolatos eddigi kutatások eredményei is mutatják, a vizsgálataink során kapott új közttermékek azonosítása és az EPTC bomlási mechanizmusának feltárása új kutatási eredménynek számít, és döntő eltéréseket találtunk a biológiai degradációval való összevetésben.

8. táblázat: Az EPTC fotolitikus bomlásának közttermékei, molekulatömegük, valamint a GC-kromatogramokról leolvasható retenciós idejük

	Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1.	S-etil-dipropil-tiokarbamát	189	5,833
2.	N,N-dipropil-formamid	129	3,967
3.	tripropilamin	114	4,431
4.	dipropil-amin	101	5,600
5.	dipropil-etil-amin	85	5,334
6.	N,N-dietil-propionamid	129	3,458
7.	N,N-dietil-amin	73	8,912



13. ábra: Az EPTC fotodegradációjának reakciómechanizmusa

1.2.6. Atrazin

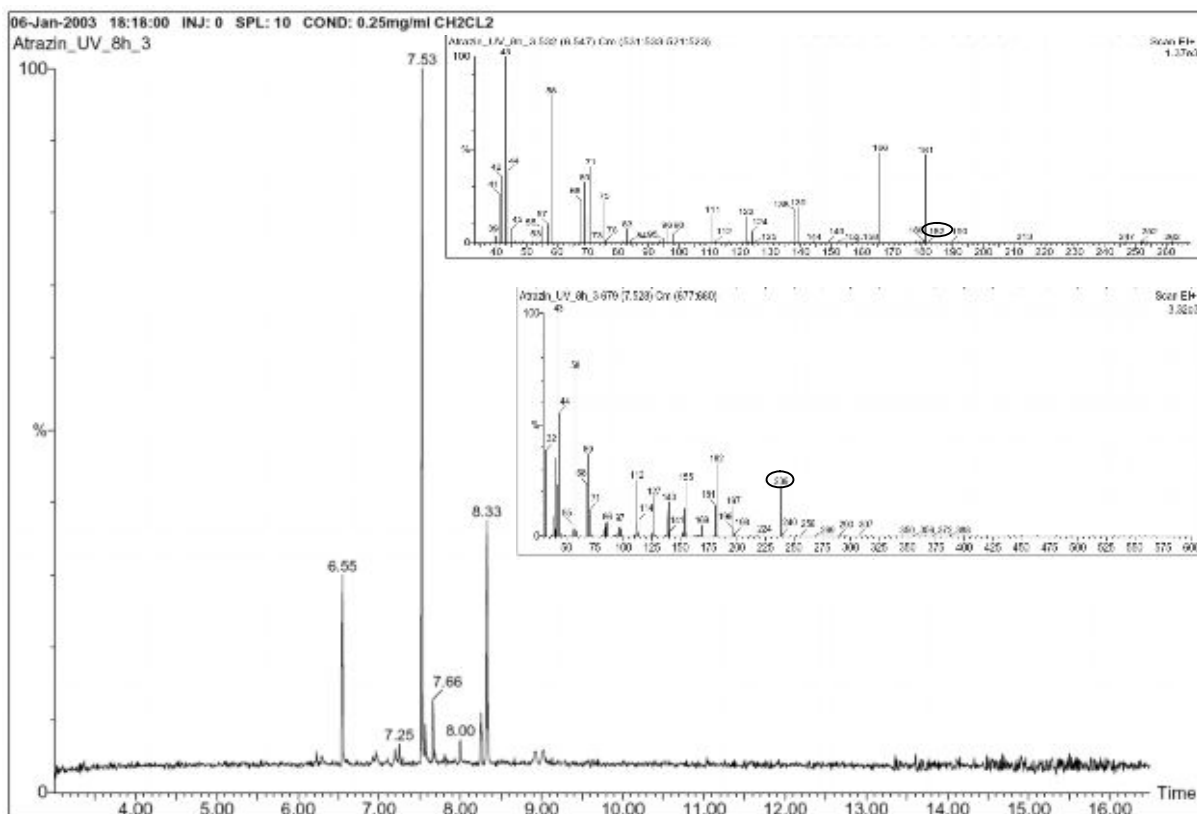
Az atrazin [2-klór-4-etilamin-6-izopropilamino-S-triazin] (1.) fotodegradációjának vizsgálatakor 5 órányi besugárzást követően a kloro-csoport leválása, majd a triazin-gyűrű hidroxileződése következett be (15. ábra). Ennek eredményeként 2-hidroxi-4-(etilamino)-6-(izopropil)amino-1,3,5-triazint (2.) detektáltunk. A metilcsoport leválását követően 2-hidroxi-4,6-(dietilamino)-1,3,5-triazin (3.) keletkezett. A további UV-kezelés a sorozatos etil-vesztések révén 2-hidroxi-4,6-diamin-1,3,5-triazint (4.) eredményezett (14. ábra). Vizsgálataink során azonosított termékek retenciós idejüket és molekulatömegüket a 9. táblázat összesíti.

A korábbi vizsgálatok esetében nyert eredményekkel ellentétben mi még a 20 órás besugárzást követően vett mintákban sem találtunk cianuronsavat. Természetes körülmények között ez a vegyület nem nagy valószínűséggel keletkezik, azonban a $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ katalizátoros degradációval előállítható [36, 37]. A szakirodalmi adatokkal összevetésben megállapítható, hogy az atrazin bomlásának fő lépései a deklórozás, hidroxilezés, illetve a metil és etil csoportok leválása. Gyűrű felnyílást, dimerizációt és dekarboxileződést nem tapasztaltunk vizsgálataink során, szemben mások [35, 38]vizsgálati eredményeivel.

Összegzés: Az atrazin fotodegradációja során eddig azonosított termékek egy része csak erélyes kísérleti körülmények között keletkezik katalizátor alkalmazása esetén, melyek jelenlétét nem igazoltuk vizsgálataink alkalmával. Az általunk azonosított termékek és az atrazin bomlási mechanizmusának felvázolása a természetes környezetben lejátszódó folyamatok feltárásához járul hozzá.

9. táblázat: Az atrazin fotolitikus bomlásának köztitermékei, molekulatömegük, valamint a GC-kromatogramokról leolvasható retenciós idejük

	Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1.	2-klór-4-etilamin-6-izopropilamino-S-triazin	216	7,53
2.	hidroxi-4-(etilamino)-6-(izopropil)amino-1,3,5-triazin	197	7,66
3.	2-hidroxi-4,6-(dietilamino)-1,3,5-triazin	182	6,55
4.	2-hidroxi-4,6-diamin-1,3,5-triazin	126	8,33



14. ábra: Az atrazin 8 órás UV- besugárzását követően vett mintájának GC- kromatogramja, valamint a két fő degradációs termék tömegspektruma

1.2.7. Diuron

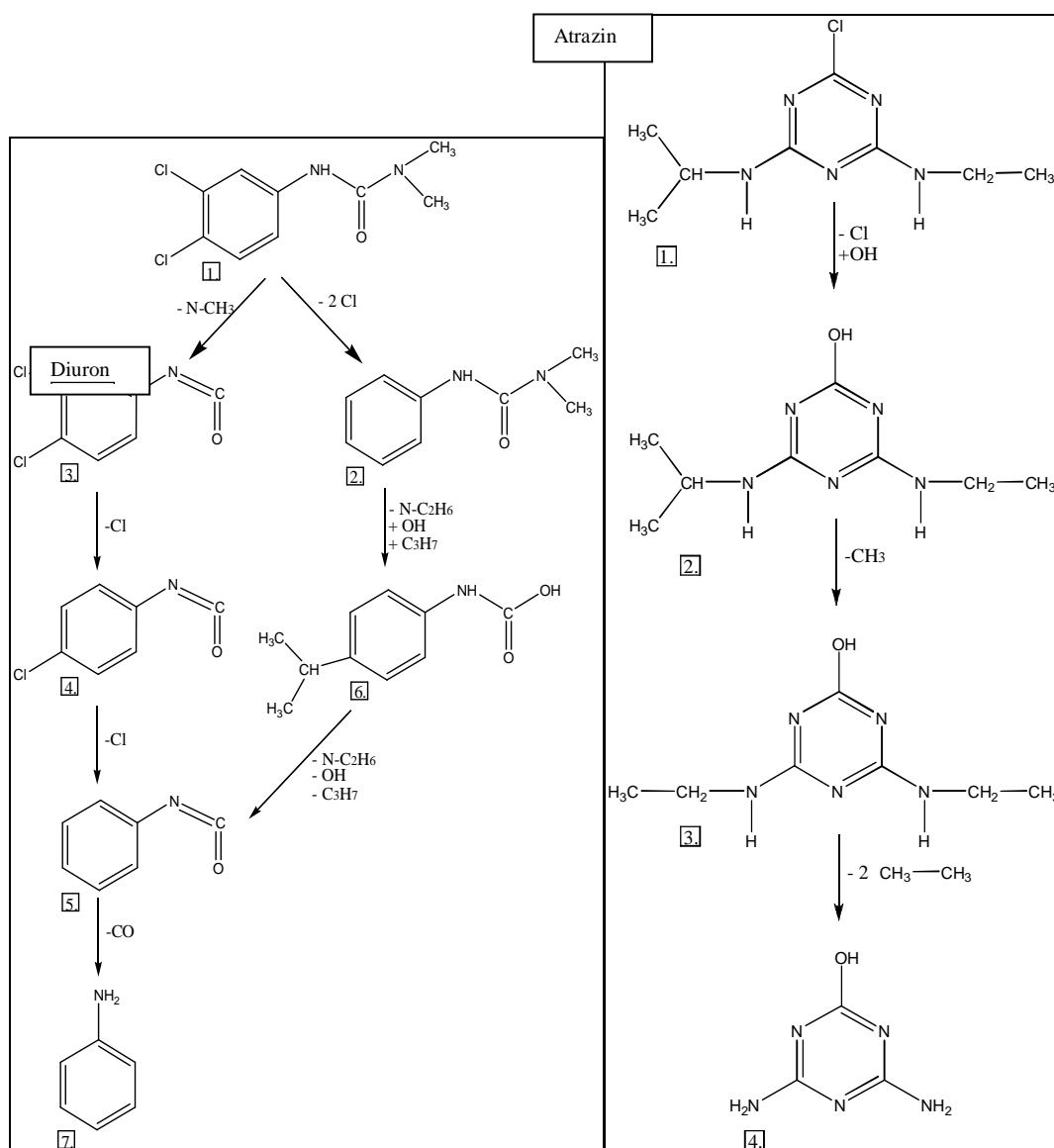
A diuron [N-(3,4-diklófenil)-N,N-dimetil-karbamid] (1.) fotodegradációját rövid idejű besugárzást követően ki tudtuk váltani, már két órányi UV-kezelést követően megjelentek a főbb degradációs termékek (16. ábra). Az N,N-dimetil csoport lehasadása N-4,5-dikloro-fenil-izocianátot (3.) eredményezett, míg deklórozás által N-kloro-fenil-izocianát (4.) és benzol-izocianát (5.) keletkezett. Ezen folyamatok mellett egy alternatív bomlási útvonal is felvázolható (15. ábra), melynek kezdő lépése az alapvegyület deklórozása: így N,N-dimetil-N'-fenilkarbamid (2.), majd az N,N-dimetil csoport leválásával és további átalakulásokkal N-(4-izopropil-fenil)-formamid (6.) képződik. A további besugárzás hatására dekarboxilezés volt megfigyelhető, és a bomlás végtermékeként anilint (7.) azonosítottunk. Az azonosított degradációs termékek retenciós idejét és molekulatömegét a 10. táblázat összesíti.

A diuron Európai Bizottság (EC) által is egyik legveszélyesebbnek ítélt degradációs terméke a 3,4-diklóranilin a fotodegradációs bomlás során nem keletkezett, valószínű, hogy csak biológiai lebontás során alakul ki [39, 40].

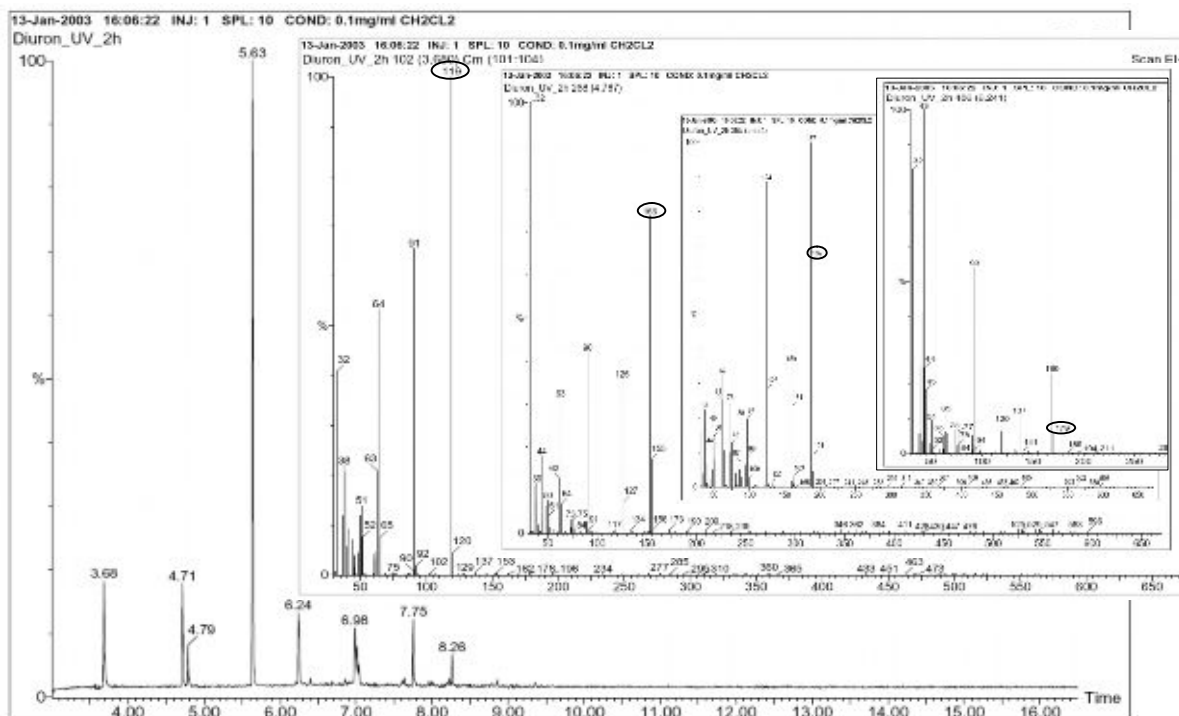
Összegzés: A biológiai lebontás során keletkező, és eddig egyedülként azonosított degradációs termék, a 3,4-diklóranilin, szerény információt jelent a diuron sorsát illetően a környezetbe való kijuttatását követően. A diuron fotodegradációja során bekövetkező szerkezeti változások következtében keletkező 6 vegyület azonosítása által javasolt reakciómechanizmus teljesebb képet nyújt a diuron bomlásának jellemzőiről.

10. táblázat: A diuron fotolitikus bomlásának köztermékei, molekulatömegük, valamint a GC-kromatogramokról leolvasható retenciós idejük

	Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1.	N-(3,4-diklófenil)-N,N-dimetil-karbamid	233	7,75
2.	N,N-dimetil-N'-fenilkarbamid	164	6,98
3.	N-4,5-dikloro-fenil-izocianát	189	5,63
4.	N-kloro-fenil-izocianát	159	4,71
5.	benzol-izocianát	119	3,68
6.	N-(4-izopropil-fenil)-formamid	179	6,24
7.	anilin	93	8,27



15. ábra: A diuron és az atrazin fotodegradációjának reakciómechanizmusa



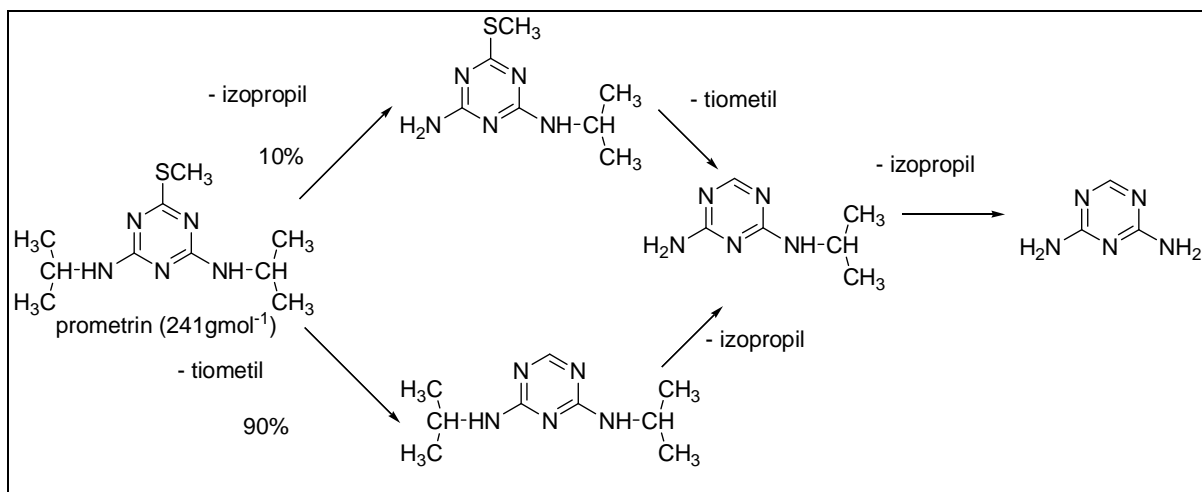
16. ábra: A diuron 2 órás UV- besugárzását követően vett mintájának GC- kromatogramja, valamint a két fő degradációs termék tömegspektruma

1.2.8. Prometrin

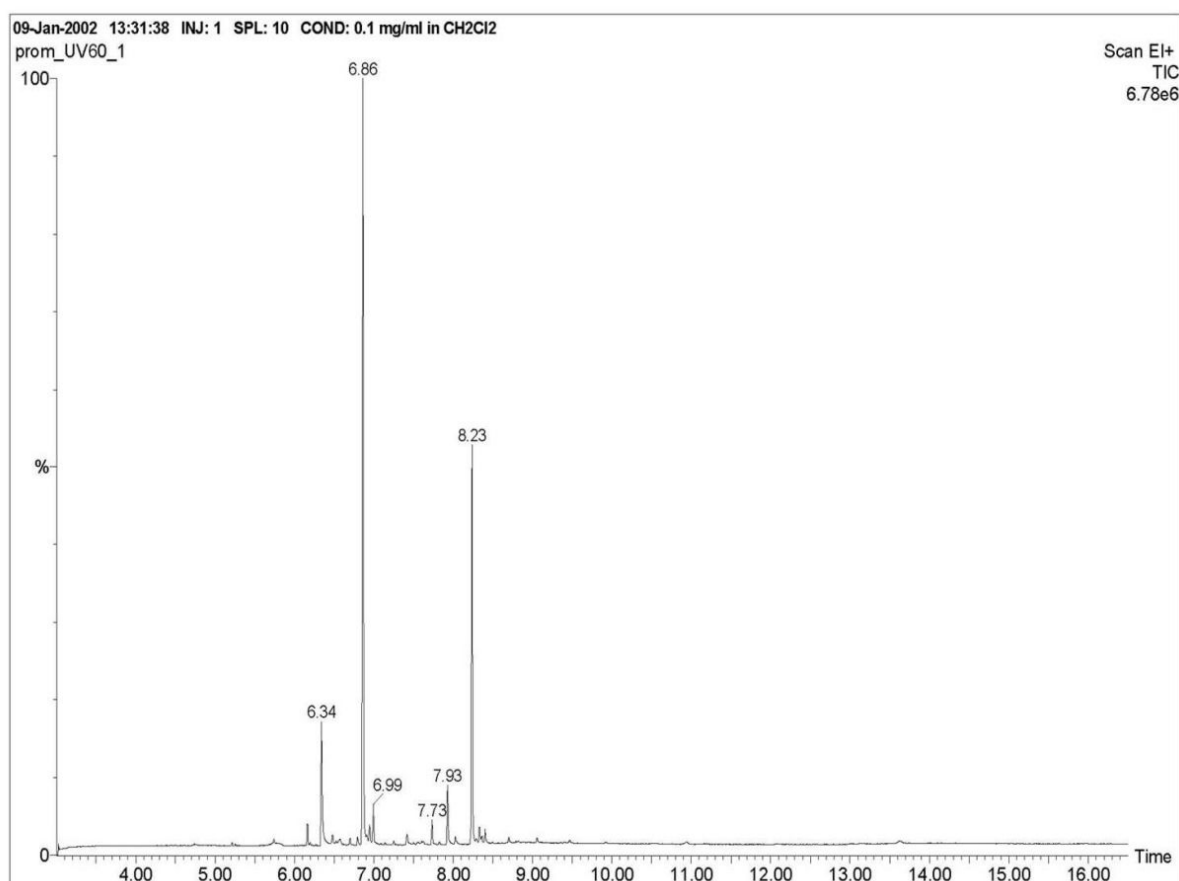
A prometrin fotodegradációjának meghatározása során a tiometil csoport leszakadása a vázmolekula 6-os pozíciójából logikusnak tűnik, ha figyelembe vesszük a tioéter- csoport relatív labilitását a többi kötéshez viszonyítva. Az így kialakult, szimmetrikus 2,4-bisz (izopropil-amin)- 1,3,5-triazin az egyik fő bomlástermék (18. ábra), amely lépcsőzetes izopropil-csoport vesztést szenved, és így 2,4-diamin-1,3,5-triazin keletkezik igen jelentős arányban (17. ábra).

Érdekes, hogy a bomlás nem feltétlenül a tioéter kötés felhasadásával iniciálódik, hanem az egyik izopropil csoport eltávozásával is beindulhat a transzformáció (19. ábra). Ez a forma jelentéktelen súlyt képvisel, így igen gyorsan tiometil-vesztésen megy át, és csatlakozik az iménti reakcióúthoz. A folyamat végterméke itt is a 2,4-diamin-1,3,5- triazin. A toxikus hatás, melyet a mikrobiológiai vizsgálatokkal igazoltunk, minden bizonnyal ennek a vegyületnek a keletkezésére vezethető vissza.

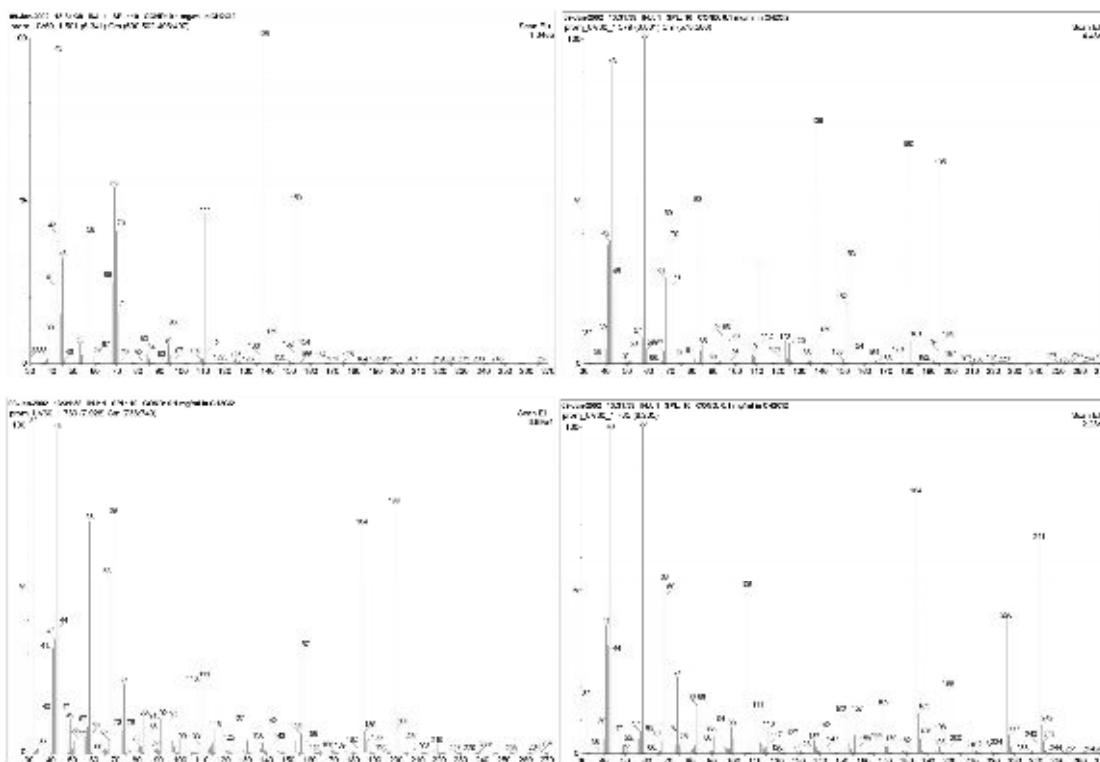
Összegzés: Az érzékenyek tekinthető tióalkil csoportok távozását követően az izopropil-csoportok leszakadása a talaj mikroflórát kedvezőtlenül befolyásoló, jelentékeny mikrobagátló potenciállal jellemezhető végtermék képződik a fotodegradáció során.



17. ábra: A prometrin fotolitikus degradációjának mechanizmusa



18. ábra: A prometrin 60 perces UV- besugárzását követően felvett GC- kromatogramja

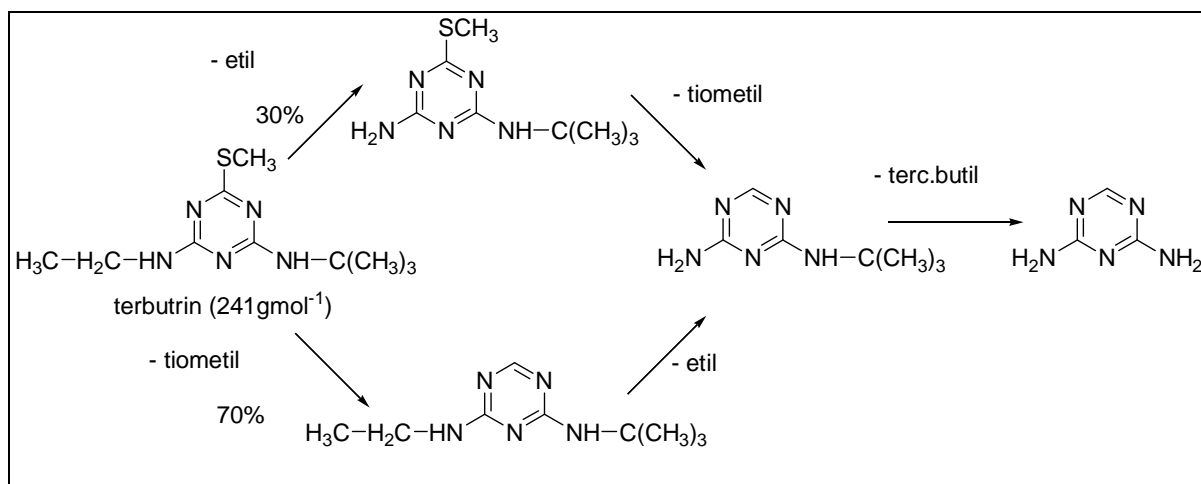


19. ábra: A prometrin 60 perces UV- besugárzása által keletkezett degradációs termékeinek tömegspektrumai

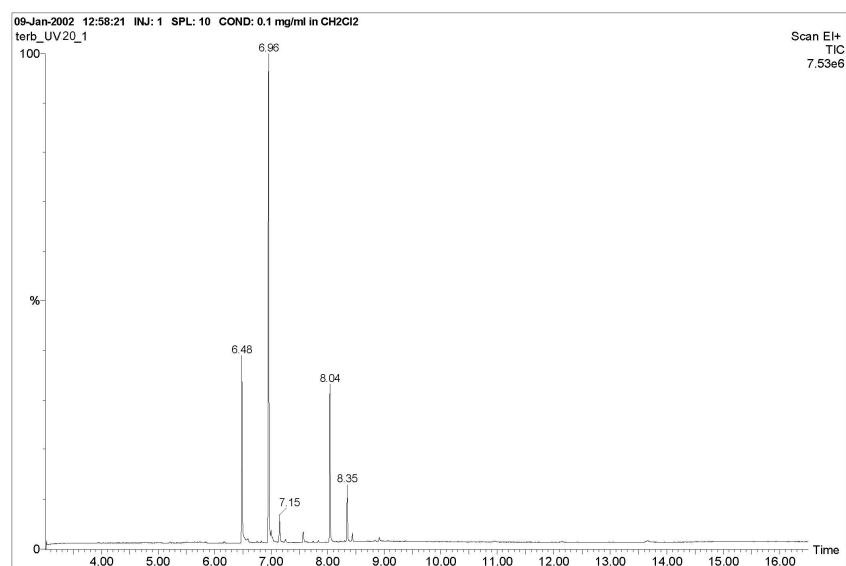
1.2.9. Terbutrin

A terbutrin fotolitikus degradációjának első lépése az egyik alternatív reakciómechanizmus szerint a tiometil csoport lehasadása, míg a többi kötés sértetlen marad (20. ábra). Ezt követi az etil csoport leválása, mely 2-amino-4-terc-butilamino-1,3,5-triazint eredményez. Ez a reakcióút mintegy 70 százalékos valószínűséggel megy végbe. A másik lehetséges út az etil csoport leszakadásával kezdődik és a tiometil csoport eltávozását követően az előzőekben említett köztiterméket eredményezi. A további besugárzás hatására a tercier-butil csoport is távozik a molekuláról, így végeredményben a vizsgált alapvegyület vázát, a 2,4-diamino-1,3,5-triazint, kapjuk vissza (21-22. ábra).

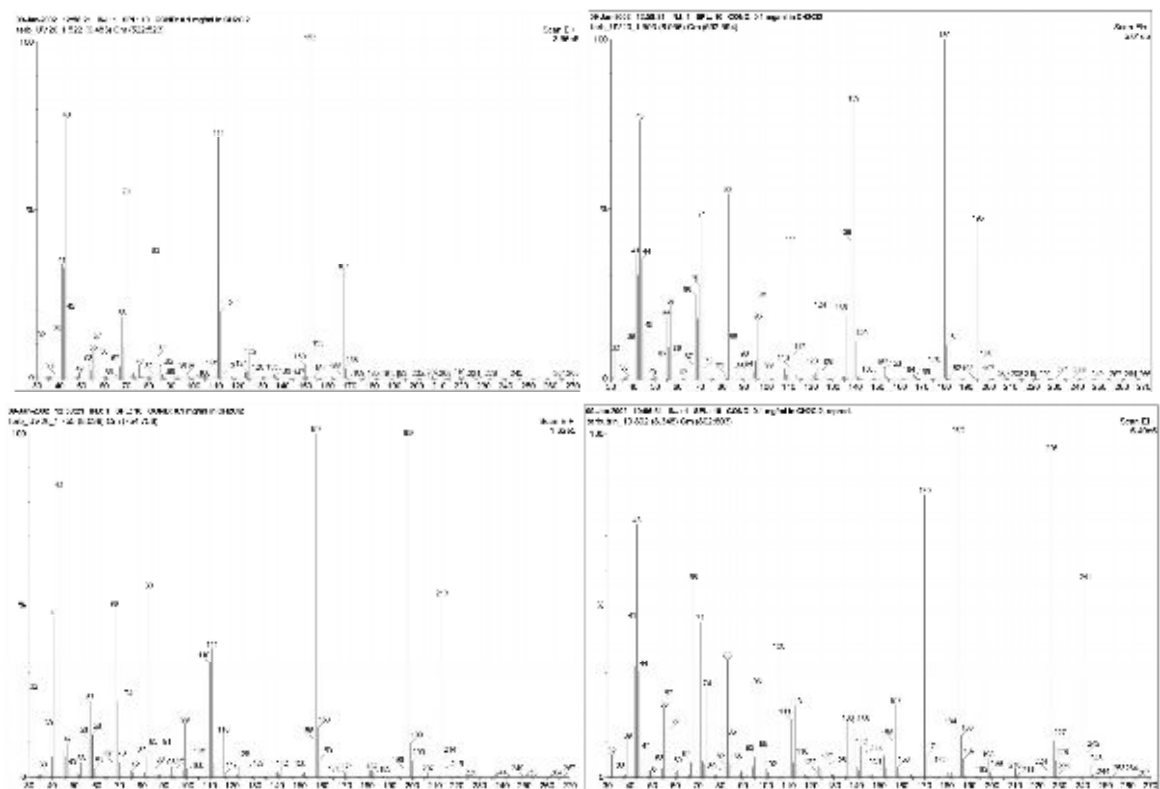
Összegzés: Lépcsőzetes alkil-, és tioalkilcsoport vesztéseken keresztül aminált triazin váz képződik.



20. ábra: A terbutrin fotolitikus degradációjának mechanizmusa



21. ábra: A terbutrin GC- spektruma 20 órás besugárzást követően



1.3. A fotodegradáció kinetikai viszonyainak elemzése

A besugárzás során félóránként vételezett minták gázkromatográfiás analízise a bomlástermékek azonosítása mellett az egyes degradációs termékek aránya megállapításának is az alapjául szolgált, így mód nyílt a fotobomlás kinetikai viszonyai feltárására.

A vizsgált peszticidek fotolitikus degradációjának pontos mértékét a GC-kromatogramok felhasználásával állapítottuk meg. A besugárzás során félóránként vett minták GC-kromatogramján az alapvegyületek mennyiségének változásából és a termékek arányából következtettünk a peszticidek bomlásának százalékos mértékére valamennyi peszticid esetében.

1.3.1. Acetoklór, klórpirifosz, karbendazim, EPTC

A négy, egymástól szerkezetileg jelentősen különböző peszticid fotodegradációjának kinetikája is nagyban eltér egymástól. A bomlások eltérő kinetikai viszonyait a 23. ábra szemlélteti, melyből kitűnik az, hogy kémiai szerkezetből adódó differenciák megmutatkoznak az egyes kötések stabilitásában, és így a fotoszenzibilitásban is.

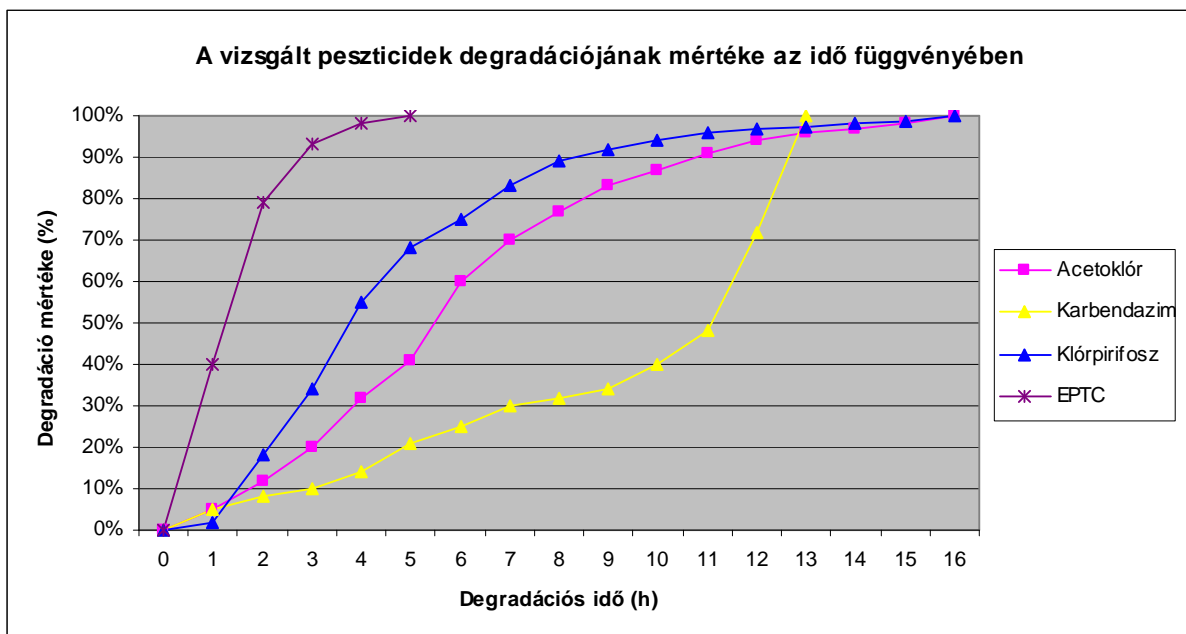
Az UV-fotonok minden esetben aránylag hamar degradációt váltanak ki, és az átalakulás mértéke az első órában átlagosan 10 %-os mértéket ér el, kivéve az EPTC-t. Itt ugyanis 40 %-os a bomlás mértéke egy óra alatt, 3 órás besugárzást követően pedig a 90 %-ot is meghaladja. Összességében a fotodegradáció ebben az esetben fejeződött be leggyorsabban, már 4 órás besugárzást követően 100 %-os átalakulást tapasztaltunk.

Az acetoklór bomlása lassabban indul be (még 2 órás besugárzást követően is csak 10 %-os az átalakulás), azonban öt órás kezelés hatására intenzifikálódik a degradáció, mely kilenc órán át folyamatos közölt UV-impulzus után 80 %-os átalakulást eredményez. Ezt követően a fotobomlás utolsó fázisa rendkívül lassúvá válik, és csak 16 órás kezelés után tekinthetjük teljes mértékűnek a konverziót. Ezen vegyület teljes degradációja igényelte az egyik leghosszabb idejű besugárzást.

A karbendazim teljes mértékű degradációja 13 óra alatt ment végbe, így az UV-fénnyel történő besugárzás időtartama alapján, a fotobomlás kinetikai viszonyait tekintve az előző két vegyület között helyezkedik el. Ezen vegyület átalakulása mutatkozott a leglassabbnak a kezelés első és középső szakaszában, mivel még 11 órás besugárzás hatására is csak 40 %-os volt a fotobomlás mértéke. Ezt követően azonban kétórányi további kezelés kiváltotta a teljes degradációt.

A klórpirifosz bomlása indul be a leglassabban, viszont két órás besugárzást követően felgyorsul az átalakulás. A besugárzás tizenegyedik órájáig az idő függvényében lineárisan változik a degradációs termékek mennyisége, tehát a bomlási sebesség egyenletes. Az anyag 90 %-os bomlásához 10 órás besugárzásra volt szükség, mely a teljes mértékű degradációhoz szükséges bomlási idő 2/3-át teszi ki. A kiindulási anyag maradék 10%-a további 6 órás besugárzás hatására transzformálódik. A klórpirifosz teljes degradációjához tehát 16 órás besugárzásra volt szükség, mely az általunk vizsgált négy peszticid közül az egyik leghosszabb besugárzási időt jelenti.

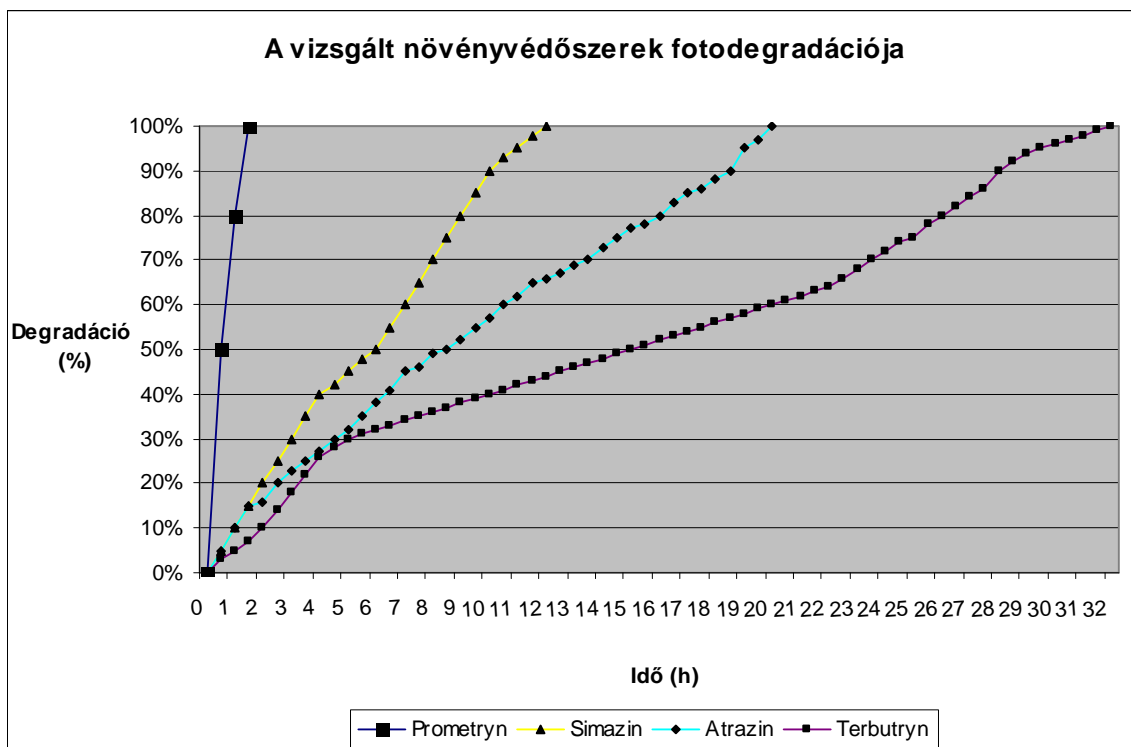
A fentiekből egyértelműen kitűnik, hogy az igen eltérő szerkezetű anyagok esetében nagy mértékű eltérés mutatkozik a fotodegradáció kinetikai lefolyásában, így az egyes molekulák egyedi szerkezeti sajátosságainak nagy szerep jut fotolitikus stabilitás meghatározásában.



23. ábra: A vizsgált peszticidek degradációjának mértéke az idő függvényében

1.3.2. Prometrin, simazin, atrazin , terbutrin

A négy, kémiailag azonos csoportba tartozó peszticid fotodegradációjának kinetikája meglepő módon jelentősen különbözik egymástól (24. ábra). A bomlások eltérő kinetikai viszonyait az alábbi ábra szemlélteti, melyből kitűnik, hogy a hasonló kémiai szerkezet ellenére különbségek mutatkoznak az egyes kötések stabilitásában, és így a fotoszenzibilitásban is.



24. ábra: A vizsgált peszticidek degradációjának mértéke az idő függvényében

Az UV-fotonok minden esetben aránylag hamar degradációt váltanak ki, azonban az átalakulás mértéke az első órában maximum 10 %-os mértéket ér el a prometrin kivételével (lásd 24. ábra). A fotobomlás a simazin és az atrazin esetében a legegyszerűsebb, a keletkezett termékek mennyisége közel lineárisan változik a besugárzási idővel. A teljes degradáció véghezviteléhez a simazin esetében 12 órányi intenzív besugárzásra volt szükség. Az atrazin esetében is hasonló tendenciát figyeltünk meg, a különbség a teljes degradációt eredményező besugárzási időben mutatkozott, mely ez esetben 20 órát jelentett.

A prometrin bomlása az előzőekben említett két vegyülethez képest jóval gyorsabban zajlott le, a teljes degradáció eléréséhez 90 perces besugárzásra volt szükség. A molekula fokozott fényérzékenységet igazolja az a tény, hogy a degradáció 10 perc elteltével már a 10 %-ot is meghaladta, és a bomlás intenzitása szinte lineárisnak mondható a 100 %-os szint eléréséig.

A terbutrin bomlásának első szakasza intenzív, öt órás besugárzást követően a bomlás mértéke közel 30%-os. Ezt követően azonban lelassul a transzformáció, a kiindulási vegyület mintegy 65 %-os bomlásához további 17 órás besugárzásra volt szükséges. Ezt követően ismételt egy intenzívebb átalakulási szakasz következett, mely azt eredményezte, hogy a terbutrin teljes degradációja 32 órás besugárzás alatt ment végbe, mely az általunk vizsgált négy peszticid közül a leghosszabb besugárzási időt jelenti.

A fentiekből egyértelműen kitűnik, hogy még az igen hasonló szerkezetű anyagok esetében is nagy mértékű eltérés mutatkozik a fotodegradáció kinetikai lefolyásában, így az egyes molekulák egyedi szerkezeti sajátosságainak, így a speciális szubsztituensek által nyújtott kötési erősség befolyásolásának, és a delokalizáció esetleges lehetőségének nagy szerepe tulajdonítható az egyes vegyületek fotolitikus stabilitásának biztosításában.

1.4. Mikrobiológiai vizsgálatok a degradációs termékek toxicitásának elemzésére

A peszticidek és azok bomlástermékeinek biológiai környezetre gyakorolt hatásait teszt-mikroorganizmusokon vizsgáltuk, mivel a talaj tulajdonságait a fizikai-kémiai tényezőkön és a szervesanyag-tartalmon túlmenően a talajban élő élőlények, köztük a mikrobák tulajdonságai határozzák meg. A talajban élő baktériumok között megtalálhatók heterotróf, autotróf, aerob, anaerob, szaprotróf, parazita és szimbióta fajok egyaránt [41].

A vizsgálatokhoz három baktériumfajt (*Bacillus subtilis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium phlei*) és három gombafajt (*Trichoderma harzianum*, *Penicillium expansum*, *Fusarium oxysporum*) választottunk teszt-mikroorganizmusként, mivel ezen fajok nagy számban vannak jelen a talajban, és annak életében kulcsfontosságú szerepet játszanak. A mikroorganizmusok laboratóriumi tenyésztéséhez el kell látni őket kellő mennyiségű és minőségű tápanyaggal. A szaporodáshoz természetesen biztosítani kell a megfelelő környezetet is, mivel a tenyésztési atmoszféra, a tápközeg kémhatása, ozmotikus jellemzői befolyásolják a mikrobák szaporodását, de számos más körülmény, pl.: környezetszennyező anyagok jelenléte is hatással lehet a szaporodásukra, mely legkönnyebben a mikrobapopulációk számbeli változásán mérhető le. Ezen kívül a baktériumok egy része mikrobaellenes anyagokkal szemben (pl.: peszticidek és egyéb kémiai vegyületek) jellegzetes érzékenységet vagy ellenállóságot mutatnak. A fotodegradációnak alávetett peszticidek baktériumokra gyakorolt toxicitását Nutrient táptalajon, a gombafajok érzékenységét pedig Maláta táptalajon mértük fel korongteszt módszerrel [42].

A baktériumok peszticidekkel szembeni érzékenységét szűrőpapír korongok segítségével állapíthatjuk meg, melyek meghatározott mennyiségben tartalmazzák a hatóanyagot. A hatóanyag-tartalmú szűrőpapírkorongot szilárd táptalajon szélesztett baktérium, illetve gomba szuszpenzióra helyezve, a hatóanyag a táptalajba diffundál, és a korong körül befolyásolja a baktérium, illetve a gomba szaporodását. Az egyes baktériumok és gombák érzékenységére a papírkorong körüli ún. kioltási zóna nagyságából következtethetünk. A kioltási zóna a papírkorong körüli, kör alakú terület, amelyen belül mikrobák szaporodása nem észlelhető. Érzékenyeknek nevezzük azokat a mikrobákat, melyek a szűrőpapír korong körül kioltási zónát képeznek [43]. A vizsgálataink során mért kioltási zónák méreteit a vizsgált baktériumfajok esetében a 11. táblázat, a gombafajok esetében pedig a 12. táblázat összesíti.

A mikrobiológiai vizsgálatok eredményei és azok értékelése

Az irodalmi áttekintésben szereplő példák is igazolják, hogy nem szabad figyelmen kívül hagyni a herbicidek azon tulajdonságát, hogy közvetlenül vagy közvetve hatással bírnak a különböző biológiai rendszerekre. A talajban élő mikroszervezetek nyilvánvalóan közvetlenül érintettek a peszticidek által, ily módon a növényvédőszeresek a talajban végbemenő folyamatok változtatásában is kulcsszerepet játszhatnak. A fotolitikus átalakulások mechanizmusának vizsgálata és kiértékelése után mindenképpen fontosnak tartottuk, hogy az alapvegyület és a bomlástermékek biológiai hatásának modellezésére mikrobiológiai vizsgálatokat hajtsunk végre. Mikroszervezetek modellrendszerként történő alkalmazását peszticidekkel való közvetlen érintettségük, valamint viszonylag egyszerű laboratóriumi vizsgálatok megvalósításának a lehetősége erősíti.

A teszt-mikroorganizmusok kiválasztásának elsődleges szempontja az volt, hogy különböző típusú és a környezetben igen gyakori fajokat tanulmányozzunk.

11. táblázat: A peszticidek és degradációs termékeinek antibakteriális hatása 48 órás inkubálási időt követően

Peszticidek	Besugárzási idő (min.)	Degradációs termékek gátlási zónája (mm)		
		<i>B. subtilis</i>	<i>M. phlei</i>	<i>P. fluorescens</i>
Acetoklór	0	0,0 <i>a</i>	1,0 <i>b</i>	2,3 <i>bc</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	2,0 <i>bc</i>	1,6 <i>b</i>
	1	1,0 <i>b</i>	2,6 <i>bc</i>	2,6 <i>bc</i>
	2	1,0 <i>b</i>	3,6 <i>c</i>	1,6 <i>b</i>
	5	1,0 <i>b</i>	8,0 <i>d</i>	3,6 <i>c</i>
	10	2,0 <i>bc</i>	5,0 <i>d</i>	4,3 <i>cd</i>
	16	3,0 <i>c</i>	9,6 <i>f</i>	7,3 <i>e</i>
Karbendazim	0	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	10	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	13	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	20	1,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	1,0 <i>b</i>
Klórpirifosz	0	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	1,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	1,0 <i>b</i>
	5	1,0 <i>b</i>	1,0 <i>b</i>	1,0 <i>b</i>
	11	+	1,6 <i>b</i>	+
	16	0,0 <i>a</i>	1,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	30	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
EPTC	0	5,0 <i>c</i>	4,6 <i>c</i>	7,0 <i>d</i>
	0,5	+	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	1,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	10	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	15	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
Simazin	0	0,0 <i>a</i>	1,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	+	1,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	1	+	+	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	2,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	2,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	10	+	9,0 <i>e</i>	4,6 <i>c</i>
	12	1,0 <i>b</i>	9,6 <i>e</i>	6,0 <i>d</i>

Megjegyzés: Az értékek a három párhuzamos mérés átlagát jelentik és azok standard hibáit. A különböző betűk a szignifikánsan különböző értékeket jelölik ($P < 0.05$). A plusz jel (+) látható, de nem mérhető (< 1 mm) értéket jelöl.

12. táblázat: A peszticidek és degradációs termékeinek antifungális hatása 48 órás inkubálási időt követően

Peszticidek	Besugárzási idő (min.)	Degradációs termékek gátlási zónája (mm)		
		<i>F. oxysporum</i>	<i>P. expansum</i>	<i>T. harzianum</i>
Acetoklór	0	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	+	0,0 <i>a</i>
	10	0,0 <i>a</i>	1,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	16	3,0 <i>c</i>	7,0 <i>d</i>	3,0 <i>c</i>
Karbendazim	0	10,0 <i>c</i>	0,0 <i>a</i>	24,0 <i>f</i>
	0,5	7,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	7,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	6,6 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	5	7,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	10	7,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	20,0 <i>e</i>
	13	7,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	20	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	14,0 <i>d</i>
Klórpirifosz	0	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	1,0 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	1	0,0 <i>a</i>	13,3 <i>d</i>	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	1,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	+	0,0 <i>a</i>
	11	0,0 <i>a</i>	4,0 <i>c</i>	0,0 <i>a</i>
	16	0,0 <i>a</i>	1,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	30	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
EPTC	0	0,0 <i>a</i>	6,3 <i>b</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	0,0 <i>a</i>	0,6 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	10	0,0 <i>a</i>	11,3 <i>c</i>	0,0 <i>a</i>
	15	0,0 <i>a</i>	21,0 <i>d</i>	0,0 <i>a</i>
Simazin	0	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	0,5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	1	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	2	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	5	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>
	10	0,0 <i>a</i>	+	0,0 <i>a</i>
	12	+	0,0 <i>a</i>	0,0 <i>a</i>

Megjegyzés: Az értékek a három párhuzamos mérés átlagát jelentik és azok standard hibáit. A különböző betűk a szignifikánsan különböző értékeket jelölik ($P < 0.05$). A plusz jel (+) látható, de nem mérhető (< 1 mm) értéket jelöl.

Az irodalmi adatok szerint a karbendazim talajban végbemenő biodegradációjában a baktériumoknak kulcsszerep tulajdonítható [44]. Bizonyos mikrobatenyészetek képesek néhány nap alatt teljes mértékben degradálni a karbendazimot. Az általunk vizsgált baktériumok közül a *Mycobacterium phlei* és a *Penicillium expansum* nem mutatott érzékenységet a kiindulási vegyület, és annak bomlástermékeivel szemben sem. Gyenge gátló hatást tapasztaltunk a 20 órás mintánál a *Pseudomonas fluorescens* és a *Bacillus subtilis* esetében, melynek magyarázata egy antibakteriális, vagy bakteriosztatikus köztitermék kialakulása lehet. A vizsgált gombafajok közül a *Trichoderma harzianum* és a *Fusarium oxysporum* csökkenő intenzitású érzékenységet mutatott (ennek oka a peszticid toxicitásának a besugárzás idejének előrehaladtával való csökkenése lehet). Irodalmi adatok szerint más gombafajok (pl.: *Alternaria alternata*) is hozzájárulhatnak a karbendazim lebontásához.

Korábbi tanulmányok rámutattak arra, hogy az acetoklór biodegradációjában a mikrobiológiai lebontás szerepe jelentős [45, 46]. Modellvizsgálataink jelentősen árnyalják ezt a képet, mivel az általunk tanulmányozott három gyakori talajmikroba mindegyike az alapvegyülettel és a köztitermékekkel szemben is érzékenységet mutatott. Az acetoklór bomlása során az alapvegyülettől toxikusabb köztitermékek megjelenését lehet valószínűsíteni, mivel a mikrobák érzékenysége a minták besugárzási idejének előrehaladtával fokozódik. Legérzékenyebbnek a *Mycobacterium phlei*-t találtuk a baktérium tesztfajok közül. Érdekes tapasztalat, hogy a fotodegradáció végterméke fungicid vagy fungisztatikus hatással bír, hiszen mindhárom talajgomba növekedését gátolta a 10 és a 16 óráig besugárzott minta. A bomlástermék legjelentősebb gátló hatását a *Penicillium expansum* esetében tapasztaltuk (12. táblázat).

Szakirodalmi előzmények alapján a simazint egyes *Acinetobacter* fajok szénforrásként használják, illetve egy *Pseudomonas* faj deklórozás által járul hozzá annak hidrolíziséhez [47, 48, 49]. Vizsgálataink szerint a simazin és bomlástermékei a mikrobák közül a *Bacillus subtilis*-re gyakorolták a legcsekélyebb gátló hatást, a 12 órás besugárzás hatására kialakult bomlástermékek viszont jelentősen gátolták a *Pseudomonas fluorescens* növekedését. A simazin alapvegyülete a *Mycobacterium phlei*-re fejtett ki gátló hatást, melynek mértéke a besugárzási idő előrehaladtával csökkent. A köztitermékek gátló hatása a 2 órás mintától kezdve ismét fokozódott, tehát a besugárzás eredményeként toxikusabb vegyület keletkezett, mint a kiindulási vegyület.

Irodalmi adatok szerint a simazin stimuláló hatással bír bizonyos *Azotobacter* fajokra. Korábbi vizsgálatok során azt találták, hogy a simazin legkevésbé toxikus az *Actinomyces* fajokra [50]. Kísérleteink arra mutattak rá, hogy a simazin nem gyakorol gátló hatást a gombafajok gombafonalainak növekedésére, vagyis tolerálják a peszticidek és bomlástermékeik toxicitását. A spóráképződésre azonban bizonyos esetekben gátló hatást fejtettek ki ezen vegyületek, ami a szűrőpapírkorongokból kipárolgott bomlástermékek hatására következett be.

Az organofoszfát inszekticideket, így a klórpírifoszt is egyes *Pseudomonas* illetve *Flavobacterium* fajok képesek lebontani [51, 52]. Ezt alátámaszthatja, hogy az általunk vizsgált baktériumok növekedését a kiindulási vegyület nem gátolta, viszont a *Pseudomonas fluorescens*, és a *Bacillus subtilis* a 2 és 5 órás mintákban levő köztitermékekre érzékenységet mutattak. A legérzékenyebbnek a *Mycobacterium phlei* mutatkozott, melyre az előzőeken túl a 16 órás minta is gátlóan hatott. Ez összefüggésbe hozható egy korábbi vizsgálattal, ahol 32 peszticid hatását vizsgálták, és 7 napos inkubációs idő után csökkenő baktériumszámot tapasztaltak [53].

Korábbi tanulmányok során azt találták, hogy bizonyos koncentrációjú klórpírifoszt foszforforrásként felhasználva képesek lebontani a talajban élő gombák. Az *Aspergillus terreus* mutatta a legkifejezettebb képességet a szerves foszfor mineralizációjakor, ezt követte az *A. tamarii*, az *A. niger*, a *Trichoderma harzianum* és a *Penicillium brevicompactum*, míg a többi gombafaj közepesen mineralizálta a vizsgált peszticidek szerves foszfor komponenseit [54]. Ezt alátámasztja, hogy az általunk vizsgált gombafajok közül a *Trichoderma harzianum* és a *Fusarium oxysporum* nem reagált a kiindulási vegyületre és bomlástermékeire sem, így lebontásában is

szerepük lehet. A *Penicillium expansum* ezzel ellentétesen viselkedett, és a kiindulási vegyületen kívül az összes köztitermékekre érzékenynek mutatkozott.

13. táblázat: Gátlási zónák átlagolt értéke 48 órás inkubálási idő után

Peszticidek	Besugárzási idő (min.)	Degradációs termékek gátlási zónája (mm)			
		<i>P. fluorescens</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>T. harzianum</i>	Kontroll (pH=3,5)
Atrazin	0	NG	NG	NG	NG
	10	NG	NG	NG	NG
	20	NG	NG	NG	NG
	Ref.	NG	NG	NG	NG
Prometrin	0	NG	NG	NG	NG
	10	8	23,5	NG	NG
	20	NG	21,5	NG	NG
	Ref.	NG	NG	NG	NG
Simazin	0	NG	NG	NG	NG
	10	NG	13,2	NG	NG
	20	6	NG	NG	NG
	Ref.	NG	NG	NG	NG
Terbutrin	0	NG	NG	NG	NG
	10	NG	31	NG	NG
	20	NG	27	NG	NG
	Ref.	NG	NG	NG	NG

Megjegyzés: NG – nincs gátlás

A triazin típusú növényvédőszeres összehasonlító mikrobiológiai vizsgálati eredményei arra engednek következtetni, hogy ezek nem gyakorolnak gátló hatást a talaj mikroflóráját képező *Trichoderma* gomba növekedésére, vagyis a vizsgált mikroorganizmus tolerálja a peszticidek és azok származékainak a toxicitását.

A vizsgálati körbe bevont két baktériumfajnál azonban már megfigyelhettünk különbségeket. A baktériumokkal elvégzett tesztjeink alátámasztják a szakirodalmi felvetéseket (miszerint a Gram-negatív baktériumok kevésbé érzékenyek a peszticidekre, mint a Gram-pozitív baktériumok), mivel a *Pseudomonas* fajjal végzett vizsgálatok során növekedés-gátlást keltő peszticid degradációs termékei esetében figyelhettünk meg. Ezzel szemben a vizsgált *Bacillus* faj nagyobb érzékenységet mutatott három peszticid bomlástermékeire is. Ez alól kivételt képeznek az atrazin és bomlástermékei, melyek nem gátolták a vizsgált baktériumfaj szaporodását mérhető módon. Vizsgálataink során érdekes tényként regisztrálhattuk, hogy a vizsgált peszticidek alapvegyületeit tartalmazó oldatok nem bírtak károsító hatással a mikrobákra. A besugárzás hatására tehát toxikusabb vegyületek keletkeztek, mint a kiindulási vegyületek voltak.

A vizsgált négy peszticid közül a prometrin és a terbutrin váltotta ki a legnagyobb gátló hatást: a mikrobák közül a Gram- pozitív csoportba tartozó *Bacillus subtilis* reagált a legérzékenyebben (13. táblázat).

A vizsgált talaj-mikroorganizmusok érzékenysége miatt a vizsgált peszticidek és azoknak a talaj felső rétegében végbemenő fotodegradációja következtében keletkező köztitermékei módosíthatják a talaj mikrobiota összetételét a Gram-pozitív és Gram-negatív baktériumok arányának megbontásával, valamint egyes gombafajok háttérbe szorításával. A talaj mikroflórája egyensúlyának felborulása a talajállapot jelentős leromlásához vezethet.

2. Peszticidek biohosszfelelő és biofelvelelő mennyiségének analízise

2.1. Az extrakciós módszerek összehasonlítása

Az extrakciós módszerek összehasonlítására vonatkozó eredményeket az alábbiakban foglalhatjuk össze (14. táblázat):

- A biológiaiailag hozzáférlelő mennyiség beclésére az irodalomban is többször javasolt, főleg fémek hozzáférlelő mennyiségének megállapítására alkalmas 0,01 M kalcium-klorid-oldatos extrakció mellett a puffer-oldatos és a huminsav-oldatos extrakció bizonyult a legalkalmasabbnak, így a továbbiakban ezek alkalmazása is célszerű a peszticidek biohosszfelelő mennyiségének meghatározására.
- A diuron esetében a vizes alapú extrahálószerekkel 80 % fölötti hatékonysággal nyertük vissza a peszticidet a vizsgált talajokról, míg a kloroform hatékonysága elmaradt ettől.
- Az alkalmazott extrahálószerelk eltérő hatékonyságot mutattak az egyes peszticidek mobilizálása során: számos esetben a huminsav-oldatot legalább olyan hatékonynak találtuk, mint a metanolt. A metanol hatékonysága azonban nem feltétlenül állítható párhuzamba a természetben lejátszódó, valós mobilizálási folyamatokkal. A vizes alapú extrahálószerelk (ecetsav-acetát-puffer, CaCl₂-oldat, huminsav-oldat) alkalmazása jobban korrelálható a természetben lejátszódó folyamatokkal, és alkalmasabbak a hozzáférlelő peszticidmennyiségek modellezésére. Az általunk kidolgozott modellrendszerek tehát hatékony eszközei a peszticidek biohosszfelelő mennyisége meghatározásának, ezen felül környezetbarát extrakciós módszereknek tekinthetők, ellentétben a szerves oldószeres extrakcióval.
- A vizsgált növényvédőszerelk a különböző talajtípusokon annak specifikus tulajdonságai és a peszticidek eltérő szerkezeti sajátosságai miatt eltérően kötődtek meg. A peszticidek biofelvelelőségének vizsgálatára a két leghatékonyabb talaj extrakciós kísérleti módszert (0,5 %-os huminsav oldat, és 0,01 M CaCl₂- oldat) választottuk ki.

14. táblázat: Peszticidek hozzáférlelő mennyisége különböző talajok esetében

	Talajtípus	Peszticidek extrahált mennyisége (%)				
		Kloroform	Metanol	Puffer	CaCl ₂ -oldat	Huminsav-oldat
Simazin	Barna	43,2±9,99	89,4 ± 3,58	80,4 ± 5,51	77,4 ± 2,10	81,0 ± 3,03
	Homok	59,0 ± 7,07	68,9 ± 14,97	76,5 ± 2,93	72,2 ± 9,19	70,9 ± 5,77
	Öntés	70,7 ± 5,62	99,4 ± 5,51	87,8 ± 11,42	85,8 ± 5,66	91,2 ± 4,23
Acetoklór	Barna	87,3 ± 11,21	75,2 ± 22,12	64,8 ± 5,88	85,0 ± 14,62	57,1±10,07
	Homok	51,3±12,71	33,8±26,82	50,7±5,98	57,1±10,26	65,5±16,17
	Öntés	48,9±12,92	48,7±33,49	78,0±13,91	81,0±15,04	73,6±9,19
Diuron	Barna	56,4±5,93	93,0±10,83	75,7±5,33	70,8±3,16	75,2±4,87
	Homok	78,3±10,30	81,1±13,59	97,9±4,94	74,4±52,23	91,1±4,36
	Öntés	74,5±11,27	86,4±2,23	64,1±1,06	69,3±0,22	73,5±6,83
Karbendazim	Barna	7,0±10,89	95,9±2,75	24,4±8,26	46,2±9,62	34,0±15,55
	Homok	42,1±3,61	88,9±5,38	38,2±19,48	37,0±9,82	32,9±15,14
	Öntés	26,5±6,89	98,7±1,72	63,9±7,73	61,4±1,90	49,7±17,80
Klórpirifosz	Barna	61,6±11,45	3,5±40,49	8,5±5,95	8,5±3,54	7,1±21,88
	Homok	45,0±1,66	10,7±30,69	6,7±31,34	7,2±27,01	3,4±33,16
	Öntés	55,7±18,29	2,3±68,17	0,6±8,06	0,6±10,19	0,6±11,11

2.2. Peszticid anyagmérlegek búza és kukorica növények esetében

A vizsgálataink eredményeire építve az egyes peszticidekre jellemző anyagmérleget állítottunk fel, amely a következő tényezőket tartalmazza:

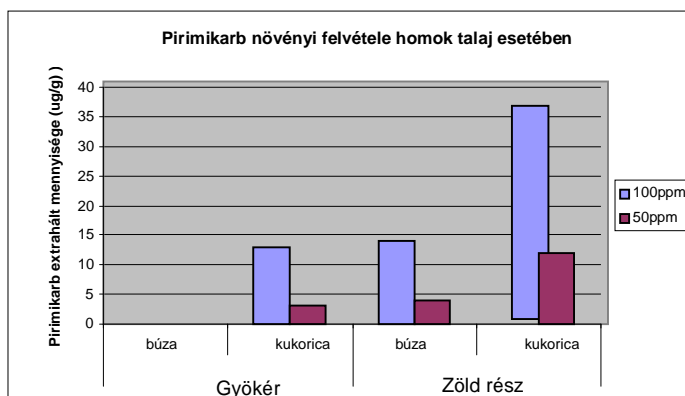
- A peszticid mennyiségének *környezeti hatások révén* bekövetkező változása (0. és 21. napon vizsgált talajmintákról extrahált növényvédő szer mennyiségének különbsége).
- A talajban a *mikrobiológiai tevékenység hatására degradálódott* peszticid mennyisége (steril és kontrol talajmintákról extrahált növényvédő szer mennyiségének különbsége).
- A *talaj adszorpció mértéke* (a növény aratása után a talajról extrahált növényvédőszer mennyiségének megállapítása, mely fordított arányban áll a talajon történt adszorpcióval).
- A *növény gyökerében akkumulálódott peszticid mennyisége* (21. napon vizsgált búza és kukorica gyökerében mért növényvédőszer mennyisége).
- A *növény zöldrészében felhalmozódott mennyiség* (21. napon vizsgált búza és kukorica zöldrészében mért növényvédőszer mennyisége).

A talajtípusonként és növényvédőszerenként elkészített anyagmérleggel egy olyan modellrendszert állítottunk fel, amellyel az eddig alkalmazott kevés számú modellhez viszonyítva tágabb vertikumot lefedő, illetve a gyakorlati életben is jobban alkalmazható információkat nyertünk.

Az egyes növényvédőszerek anyagmérlegének részletes vizsgálatából kitűnik, hogy annak legdominánsabb összetevője a növények eltávolítása után a talajról extrahált peszticid, de a környezeti és mikrobiológiai hatások éven degradálódott szer mennyisége szintén jelentős mértékű. Tehát a növény által felvett peszticidmennyiség csak töredéke a hozzáférhető mennyiségnek, hiszen a talajra kijuttatott peszticid egy része természetesen úton degradálódik, más része mikrobiális hatásra bomlik el, bizonyos hányada a növényekbe jut, a többi a talajhoz kötődve tovább a környezetben marad.

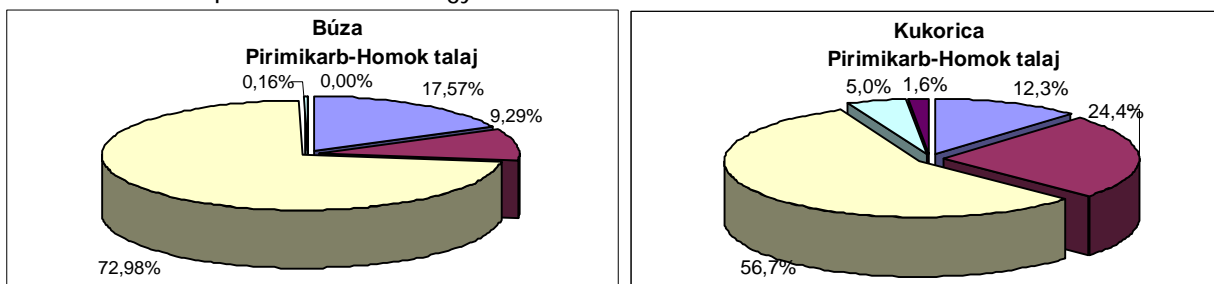
A peszticidek környezeti sorsára vonatkozó anyagmérleget érintő vizsgálataink legfőbb eredményeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- A kijuttatott peszticid a talajtípusától függően eltérően halmozódott fel az egyes növényi szegmensekben.
- A vizsgált növényvédőszerek biológiailag felvehető mennyisége a vizsgált növényi résztől, a peszticid és a talajtípus fizikai és kémiai sajátosságaitól függően változott.
- A diuront a búza főleg a gyökéren adszorbeálta, de az transzlokálódott a növény zöld részébe is, míg a pirimikarb homok és barna erdőtalajon csak a búza zöldrészében halmozódott fel.
- A biológiailag hozzáférhető növényvédőszer mennyisége extrahálószerenként eltért egymástól: a legnagyobb mennyiségű peszticidet a metanolos extrakció révén nyertük ki, míg a huminsavas és a Na-acetát-ecetsav pufferes kivonások közel azonos hatékonyságúnak bizonyultak.



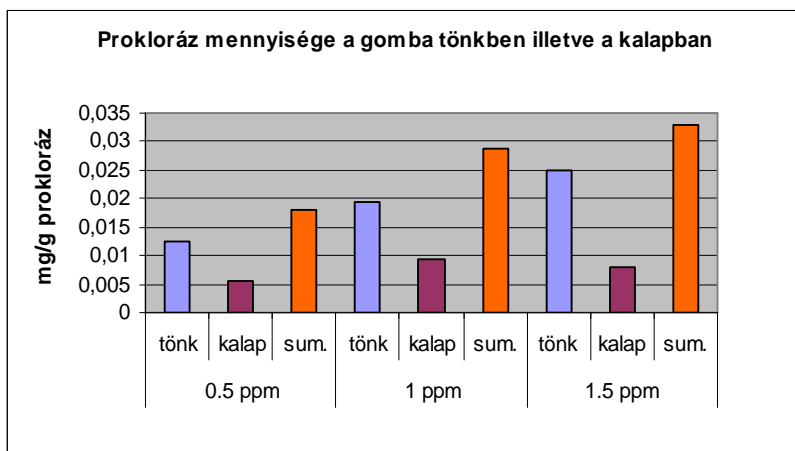
- A CaCl_2 -oldat alkalmazása által kivont növényvédőszer mennyisége jelentősen kisebb volt, mint a többi extrahálószer esetében.
- A kukorica növény eltávolítása után a talajról extrahált peszticid mennyisége minden esetben kevesebbnek adódott, mint a búza esetében, melynek magyarázatául a növények által felvett peszticid mennyiségekben tapasztalt eltérések szolgálnak.

- Kukorica gyökérben és a zöld részekben jóval nagyobb peszticid- mennyiséget mutattunk ki valamennyi mintánál, mint búzában.
- A felvett peszticid mennyisége mindkét növény esetében a kijuttatott peszticid mennyiségével arányosan változott. Míg a "100 szem búza" kísérletben a legkisebb koncentrációjú, 20 ppm-es kezelés hatása még nem volt kimutatható, addig a kukorica minden kezelés esetében tartalmazott peszticidet mind a gyökérben, mind a zöld részekben.



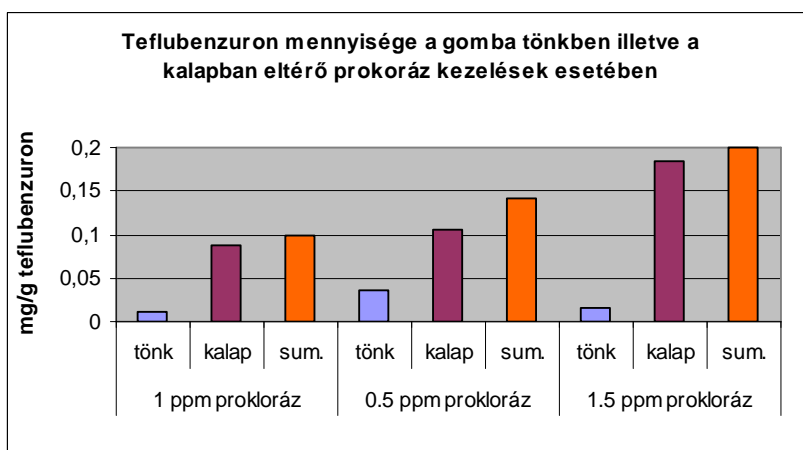
2.3. Peszticid anyagmérleg csiperkegomba esetében

- A komposztok mindegyikét azonos, 1ppm koncentrációjú teflubenzuronnal és változó mennyiségű proklorázzal (0,5, 1,0, 1,5 ppm) történt kezelésnek tettük ki.
- A csiperkegomba által felvehető peszticid mennyiségének vizsgálata során nyert eredmények szerint a kultivációs periódus után a gomba alatti komposztból a kijuttatott teflubenzuron mintegy 1 %-a volt kimutatható.
- A gomba utolsó terméshulláma után a komposztból az alkalmazott szer mennyiségével arányos proklorázt tudtunk kinyerni.



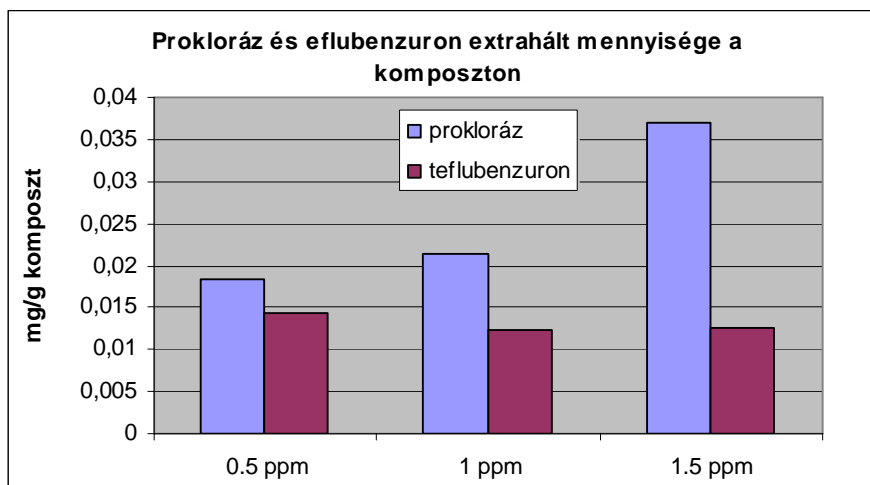
- A kijuttatott prokloráz mennyiségével arányosan a peszticidnek a gomba tönkben és kalapban detektált mennyisége is nőtt.
- A prokloráz a gombakalapban és a tönkben eltérő mértékben halmozódott fel. Mind a tönk, mind pedig a kalap kimutatható mennyiségben tartalmazott növényvédőszert, de az

alkalmazott mennyiség jelentősebb része a gomba tönkjében halmozódott fel.



- A gombából extrahált teflubenzuron mennyisége a prokloráz kezdeti koncentrációjával mutatott egyenes arányú összefüggést, míg a komposztból nyert teflubenzuron esetében nem tapasztaltunk jelentős különbséget a prokloráz mennyisége függvényében.

- A teflubenzuron a gomba tönkjében és kalapjában eltérően halmozódott fel, a kalapban jelentősen nagyobb mennyiségben detektáltunk, mint a tönkben.



2.4. Gyakorlati alkalmazás

A peszticidek biológiailag hozzáférhető, valamint felvehető mennyiségének meghatározására kifejlesztett módszer alkalmas a hatékony növényvédelem és a szermaradványoktól mentes élelmiszer-alapanyagok előállításának megvalósításában. Bármely élelmiszeripari cég biztonságosabb élelmiszert képes előállítani, ha az ahhoz szükséges alapanyagok beszerzésénél előnyben részesíti az olyan mezőgazdasági termelőket, ahol a termelés során, illetve a peszticidek alkalmazásánál figyelembe veszik a peszticidek hozzáférhetőségét, valamint kultúrnövényekbe való bejutásának lehetséges mértékét.

3. A peszticidek biohosszférférhetőségét befolyásoló talajparaméterek vizsgálata

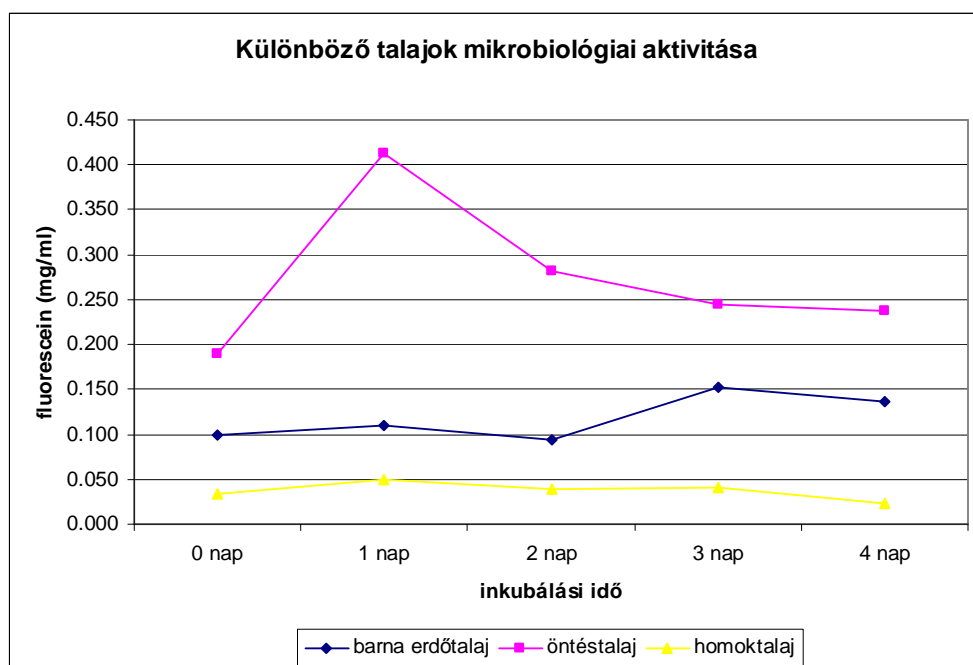
Munkánk során három, jelentősen eltérő karakterű peszticid (diuron, simazin és acetoklór) esetében vizsgáltuk a legfontosabb talajparaméterek (pH, mikrobiális aktivitás, humusztartalom) biohosszférférhetőségre gyakorolt hatását extrakciós modellkísérletekkel, három különböző talajtípus (homoktalaj, barna erdőtalaj, öntéstalaj) alkalmazásával.

Az eltérő termőtalajok különböző tulajdonságai (mikroflóra, szervesanyag-tartalom, pH-érték) nagyban befolyásolják a hozzáférhető, valamint a felvehető peszticidmennyiséget. Ezek figyelembevétele az optimális, és fogyasztók számára is biztonságos növénytermesztés érdekében nélkülözhetetlen.

3.1. A talaj mikrobiológiai összetételének hatása

A három termőtalaj mikroflórájának feltérképezése légszáraz talajokból vett minták mikrobiológiai tenyésztésével, különböző táptalajokon történt. A minták kioltását követően 4-5 nap inkubációs idő után a különböző mikroba-telepeket gram festéssel azonosítottuk. Barna erdőtalaj mikrobaközösségének vizsgálata során Nutrient táptalajon, 4-5 nap inkubálási idő alatt 5 baktériumfaj tenyésztett ki, Gram festéssel beazonosítottuk, hogy Gram+ és Gram- fajok vegyesen. Martin táptalajon 7 nap inkubálási időt követően minimum 4 különböző gombafaj tenyésztett ki.

A talajok mikrobiológiai aktivitásának vizsgálati eredményei alapján az öntés- és a homoktalaj aktivitása az első napon, a barna erdőtalajé a harmadik napon bizonyult a legnagyobb. A négy napos inkubálást követően a barna- és az öntéstalaj aktivitása nagyobb, adódott a kiindulási aktivitásnál, a homoktalaj pedig alacsonyabbnak (ez a kevés szervesanyag gyors lebontása miatt lehetséges) (25. ábra).



25. ábra: Különböző talajok mikrobiológiai aktivitása

A peszticidek biohosszférférhető mennyisége a mikrobiológiailag aktív talajok esetében 20-60 %-kal volt alacsonyabb a légszáraz talajokról kinyert peszticidmennyiséghez viszonyítva mindhárom peszticid és mindhárom talaj vonatkozásában (15. táblázat). Ez a tapasztalat a

mikrobák és anyagcseretermékeik jelenlétével magyarázható, melyek mint nagyméretű entitások, növelik a talajon található adszorbeáló felület nagyságát, ezáltal több peszticid kötődését teszik lehetővé a talajokon, így kevesebb válik hozzáférhetővé egyéb élőlények számára.

15. táblázat: *Peszticidek hozzáférhető mennyisége különböző mikrobiológiai aktivitású talajok esetében*

	extrahálószer	Peszticidek extrahált mennyisége (%)								
		Barna erdőtalaj			Öntéstalaj			Homoktalaj		
		Légszáraz	Mikrob. aktív	sign.	Légszáraz	Mikrob. aktív	sign.	Légszáraz	Mikrob. aktív	sign.
Simazin	metanol	89,39	55,34	**	96,41	62,76	**	71,59	66,41	
	acetát-puffer	80,43	56,62	*	87,81	70,34	**	76,50	71,78	
	CaCl ₂	77,43	64,63	*	85,77	68,99	**	70,63	68,19	
	huminsav	80,53	68,68		91,23	89,42		70,88	85,48	**
Acetochlor	metanol	75,18	20,68	**	59,11	19,01	**	33,76	12,15	*
	acetát-puffer	64,75	25,64	**	77,97	24,18	*	50,66	24,34	**
	CaCl ₂	85,03	28,63	**	81,02	20,46	**	57,11	23,08	**
	huminsav	57,09	29,53	**	73,56	23,72	***	65,46	31,74	**
Diuron	metanol	92,96	34,05	**	86,36	75,21	*	81,05	21,94	**
	acetát-puffer	75,67	27,49	*	65,35	31,54	**	97,86	22,29	***
	CaCl ₂	70,81	30,65	*	68,72	39,37	*	74,39	25,21	*
	huminsav	75,17	32,7	**	73,47	37,08	**	91,12	34,37	**

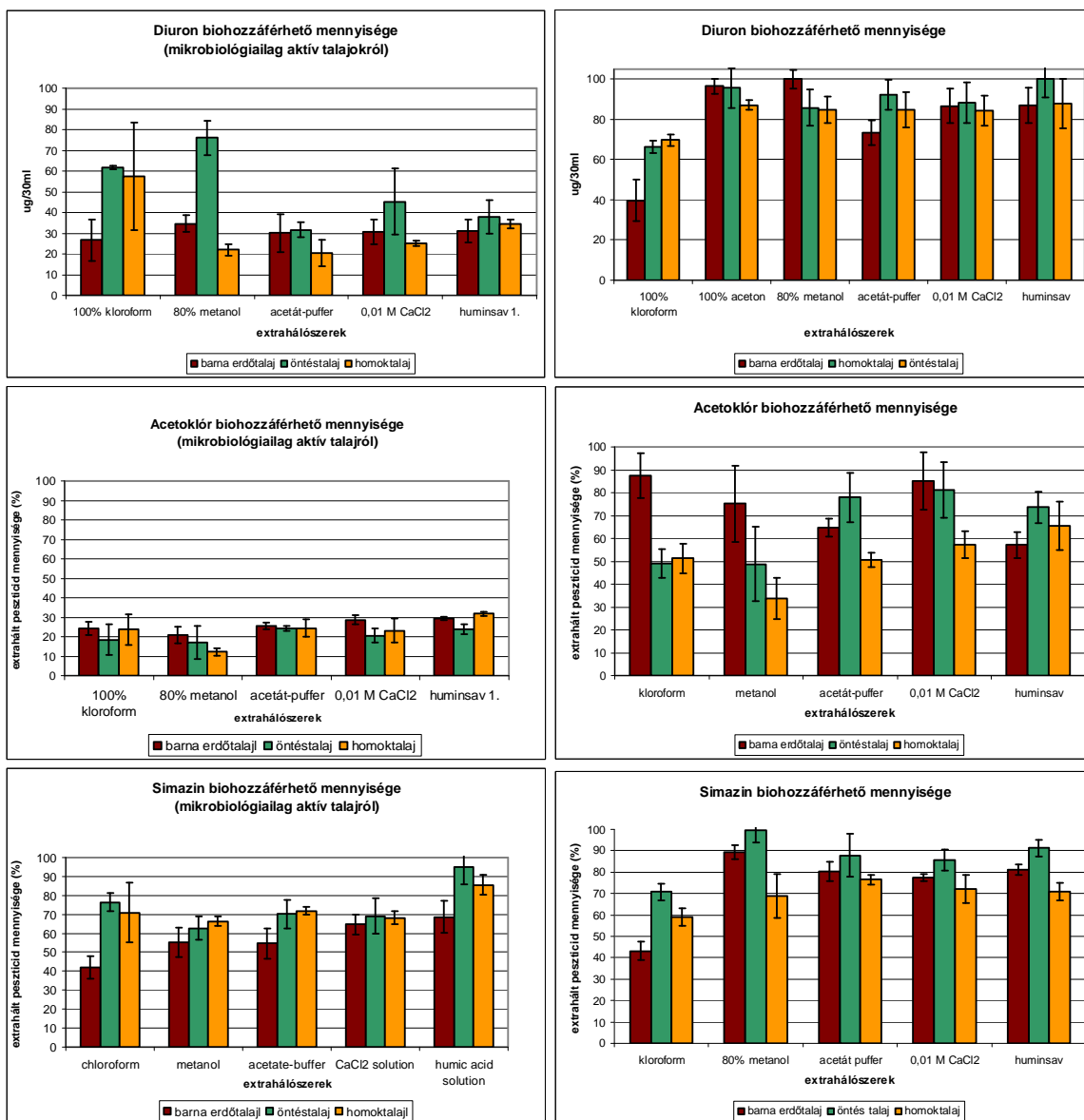
A különbség szignifikáns: * - $p = 0,1$ -es, ** - $p = 0,05$ -es, ill. *** $p = 0,005$ -es szignifikancia szinten.

A diagramokon jól látszik, hogy a diuron és az acetoklór hozzáférhető mennyisége fordítottan arányos a talajok mikrobiológiai aktivitásával (26. ábra). A kiindulási peszticid mennyiség 65-95%-a volt visszanyerhető a légszáraz talajok esetében, míg a mikrobiológiailag aktív talajokról jóval kevesebb, átlagosan 40 %. Megállapítható, hogy a mikrobiológiailag aktív talajok több acetoklórt és diuront képesek adszorbeálni, mint a légszáraz talajok, mivel a kiindulási mennyiségnek csupán 12-31 %-át kaptuk vissza az extrakciót követően az előbbi esetekben.

Simazinnál hasonló tendenciák voltak megfigyelhetők, viszont az előbb említett különbségek kevésbé kifejezetten érvényesültek.

Minden esetben kevesebb peszticidet tudtunk kinyerni a mikrobiológiailag aktív talajról, mint a légszáraz mintákról. A talajmikrobák és bomlástermékeik tehát valóban extra adszorbeáló felületet jelentenek a peszticidek számára.

Összegezve a kísérleti eredményeinket megállapítható, hogy minél aktívabb a talaj mikroflórája, annál kevesebb peszticid válik hozzáférhetővé az élőlények számára az adszorpció folyamatok előtérbe kerülése következtében. Az egyes peszticidek hozzáférhető mennyiségének becslésekor tehát lényeges, hogy a talajok ezen fontos paraméterét számításba vegyük.



26. ábra: Különböző peszticidek biofelvehető mennyisége eltérő mikrobiológiai aktivitású talajok esetén.

3.2. A talaj humusztartalmának hatása

Mindhárom vizsgált talajtípus esetében a szervesanyag-tartalom növekedésével fordítottan arányosnak adódott a hozzáférhető peszticidek mennyisége. A magasabb szervesanyag-tartalmú talajok nagyobb mennyiségű peszticid megkötésére alkalmasak, ami a szerves vegyületek jelenlétének köszönhető adszorbeáló felület-növekedéssel magyarázható.

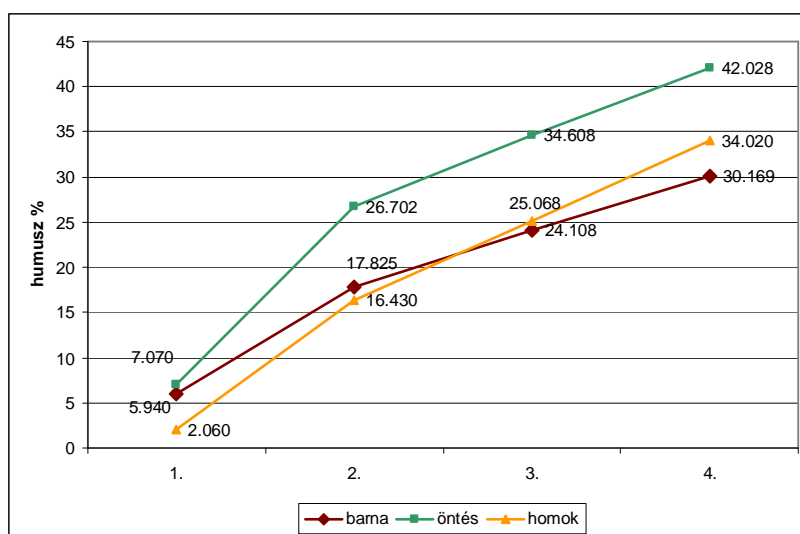
A talajokban található nagyméretű szerves molekulák (fulvosavak, huminsavak, fehérjék, mikrobák és anyagcseretermékek) fajlagosan növelik a talajok adszorbeáló felületét, így nagyobb mennyiségű peszticid képes kötődni a magas szervesanyag-tartalmú talajokon, és kevesebb válik a peszticidek összes mennyiségéből hozzáférhetővé az egyéb élőlények számára.

A talajok eredeti humusztartalmához képest a szervesanyag-tartalmat háromszorosára, négyszeresére és ötszörösére növeltük, melyet a 27. ábra szemléltet. A hozzáadott szerves-anyag hatására kevesebb peszticid volt extrahálható a talajokról mindhárom peszticid esetében a vizes alapú extrahálószer (acetát-puffer, CaCl₂-oldat, huminsav-oldat) alkalmazásakor. Az acetoklór barna erdőtalajról való extrahálásakor a háromszorosára növelt mennyiségű szerves anyag hatására 40%-kal kevesebb peszticidet nyertünk vissza a puffer alkalmazásával, viszont a

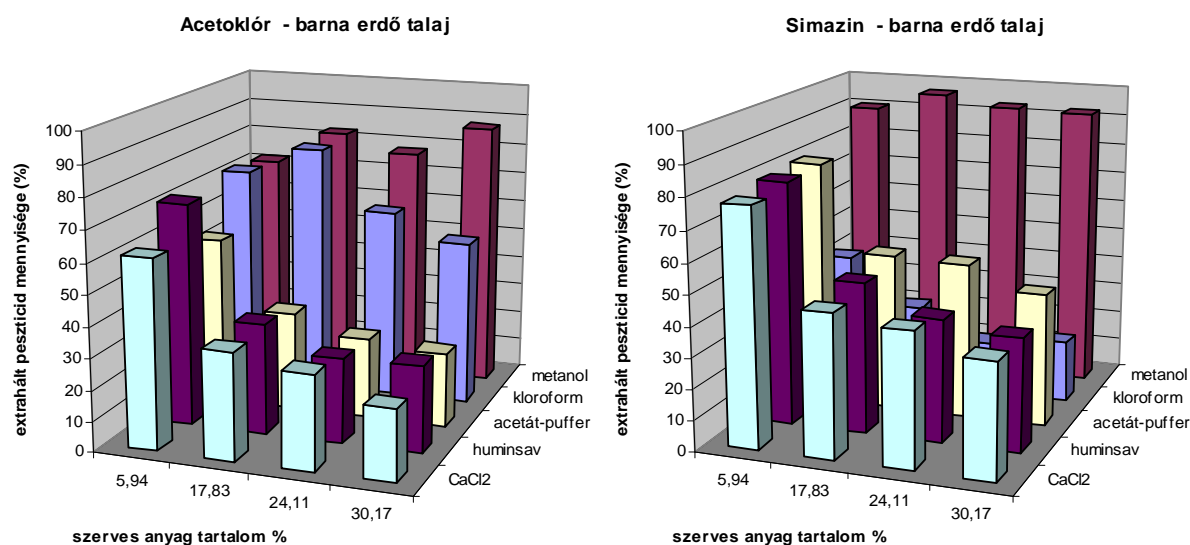
szervesanyag-tartalom további növelése csupán pár százalékkal nagyobb peszticid megkötődést eredményezett.

A CaCl_2 és a huminsav esetében is hasonló tendencia volt megfigyelhető, míg a szerves oldószerek (kloroform, metanol) nem mutattak összefüggést a szervesanyag-tartalom változása és a leoldható peszticid mennyisége vonatkozásában. Simazin esetében a kloroform a vizes alapú extrahálószerhez hasonlóan a magasabb szervesanyag-tartalmú talajmintákról kevesebb peszticidet oldott le, viszont a metanol ebben az esetben is hasonló extrakciós hatékonyságúnak bizonyult a szervesanyag-tartalomtól függetlenül, ami a 28. ábrán jól megfigyelhető. A hozzáférhető peszticidek átlagmennyiségének csökkenése azonban kisebb mértékűnek (30 %) adódott a simazin esetében az acetoklórral való összevetésben. Az egyes extrahálószer egymáshoz viszonyított hatékonyságának aránya a szervesanyag-tartalom változásakor közel állandónak adódott.

Egy-két kivételtől eltekintve megállapítható, hogy a talajokban található szervesanyagok koncentrációja lényeges hatást gyakorol a hozzáférhető peszticid mennyiségére. A pontos mérési adatokat és a számított szórásértékeket a 16. táblázat összesíti.



27. ábra: A vizsgált talajok szervesanyag-tartalmának variabilitása



28. ábra: A barna erdőtalaj szervesanyag-tartalmának hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

16. táblázat: Talajok szervesanyag-tartalmának hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

		Szervesanyag -tartalom (%)	Extrahált peszticid mennyisége (%)				
			kloroform	metanol	puffer	CaCl ₂	huminsav
Acetoklór	barna	5,94	72,32 ± 2,60	71,11 ± 0,15	54,52 ± 12,39	61,20 ± 4,24	35,92 ± 5,57
		17,83	81,52 ± 3,40	82,71 ± 5,42	32,15 ± 3,92	34,57 ± 6,34	27,59 ± 1,11
		24,11	62,16 ± 3,85	77,24 ± 4,41	26,16 ± 8,02	30,65 ± 2,46	28,18 ± 2,85
		30,17	54,01 ± 5,83	87,50 ± 3,30	24,30 ± 2,28	23,04 ± 3,43	57,45 ± 6,95
	öntés	7,07	57,45 ± 6,95	32,27 ± 8,98	73,72 ± 6,92	63,22 ± 6,88	60,68 ± 2,61
		26,70	57,86 ± 5,66	64,10 ± 1,57	39,93 ± 4,02	38,88 ± 5,82	37,87 ± 4,18
		34,61	57,44 ± 0,42	79,39 ± 8,02	44,58 ± 0,94	37,24 ± 1,45	36,52 ± 4,60
		42,03	57,44 ± 1,86	52,40 ± 0,01	43,37 ± 5,51	45,92 ± 5,28	33,25 ± 6,18
	homok	2,06	27,22 ± 5,02	20,28 ± 6,32	53,75 ± 2,19	27,80 ± 4,32	57,62 ± 8,86
		16,43	26,98 ± 2,98	44,27 ± 2,51	23,72 ± 0,59	30,97 ± 1,10	28,43 ± 3,11
		25,07	23,21 ± 0,51	36,70 ± 1,31	26,26 ± 0,66	16,97 ± 1,24	25,42 ± 4,30
		34,02	19,53 ± 0,59	41,73 ± 5,90	18,15 ± 1,52	16,65 ± 1,25	20,29 ± 0,34
Simazin	barna	5,94	42,49 ± 5,00	90,08 ± 2,51	80,19 ± 4,01	77,43 ± 1,62	79,41 ± 1,32
		17,83	27,22 ± 2,04	96,48 ± 5,98	51,62 ± 1,75	46,88 ± 2,37	49,22 ± 2,14
		24,11	17,24 ± 5,69	93,03 ± 8,60	50,84 ± 5,25	43,85 ± 3,35	40,20 ± 0,28
		30,17	20,20 ± 2,85	92,40 ± 6,93	43,50 ± 4,21	37,45 ± 0,87	36,91 ± 1,33
	öntés	7,07	70,75 ± 3,97	96,41 ± 2,34	93,28 ± 4,66	85,77 ± 4,85	91,23 ± 3,86
		26,70	43,61 ± 6,14	98,03 ± 1,26	61,67 ± 1,56	71,18 ± 4,91	71,82 ± 1,16
		34,61	48,49 ± 6,64	93,18 ± 1,04	64,81 ± 2,47	66,00 ± 2,77	68,98 ± 1,51
		42,03	48,22 ± 7,97	94,65 ± 0,87	51,81 ± 1,42	60,86 ± 7,81	59,40 ± 2,44
	homok	2,06	58,99 ± 4,17	76,91 ± 7,29	76,50 ± 2,24	72,15 ± 8,12	52,48 ± 3,39
		16,43	41,12 ± 7,93	71,40 ± 3,82	51,26 ± 4,34	51,31 ± 2,68	70,88 ± 4,09
		25,07	45,24 ± 4,07	93,46 ± 4,73	65,32 ± 5,73	59,05 ± 0,55	59,40 ± 2,77
		34,02	42,41 ± 4,78	88,92 ± 4,75	56,25 ± 3,22	47,40 ± 1,53	50,70 ± 1,26
Diuron	barna	5,94	56,36 ± 3,34	92,96 ± 10,07	75,67 ± 4,03	70,81 ± 2,24	75,17 ± 3,66
		17,83	44,66 ± 6,25	91,03 ± 8,05	26,96 ± 2,05	25,84 ± 5,22	24,62 ± 0,57
		24,11	24,84 ± 7,38	86,14 ± 11,82	6,52 ± 1,05	4,23 ± 2,38	2,95 ± 0,55
		30,17	14,71 ± 0,11	65,75 ± 13,59	2,34 ± 0,40	1,80 ± 0,46	2,34 ± 0,52
	öntés	7,07	74,65 ± 8,39	86,36 ± 1,93	65,35 ± 2,15	68,72 ± 0,93	73,47 ± 5,02
		26,70	47,80 ± 9,50	82,99 ± 8,83	17,82 ± 3,61	15,08 ± 2,17	17,77 ± 3,83
		34,61	42,05 ± 1,70	92,07 ± 0,38	10,47 ± 1,05	15,38 ± 1,24	14,11 ± 1,48
		42,03	38,12 ± 3,30	97,57 ± 0,09	5,82 ± 1,82	9,41 ± 0,85	12,12 ± 1,63
	homok	2,06	79,29 ± 8,07	81,05 ± 11,02	97,86 ± 4,84	46,92 ± 0	91,12 ± 3,98
		16,43	16,41 ± 0,75	65,38 ± 9,01	37,00 ± 2,76	24,11 ± 6,96	26,06 ± 7,59
		25,07	22,87 ± 3,24	73,80 ± 2,94	18,98 ± 4,55	17,95 ± 1,94	14,67 ± 0,99
		34,02	16,44 ± 2,20	66,07 ± 8,12	14,70 ± 0,79	14,64 ± 0,63	13,30 ± 0,47

3.3. A talaj pH-értékének hatása

Az egyes peszticidek karakterüktől függően, savas vagy bázikus jellegükből adódóan eltérő mértékben adszorbeálódnak a különböző pH-értékű talajokhoz. A bázikus jellegű peszticidek (pl.: simazin) savanyú közegben protont vesznek fel és kationként viselkednek, semleges és lúgos talajokban viszont nincsenek ionos állapotban, azért jóval gyengébben adszorbeálódnak.

A fenti talajparaméterek peszticidekre gyakorolt hatásának beható tanulmányozása hozzájárulhat a talajdegradáció és számos ipari, illetve antropogén tevékenység által okozott savasodás és egyéb talajromlási folyamat növénytermesztésre gyakorolt hatásának megértéséhez, valamint a komplex környezeti körülmények közötti hatékony növényvédelmi és gazdaságos növénytermesztési technológiák kidolgozásához.

A vizsgálati eredményeink jelentős különbségeket mutattak a különböző pH-jú talajminták esetében megállapított hozzáférhető peszticid mennyiségek tekintetében, azonban ezek az eltérések nem szignifikánsak. Az eredmények szórásából nem rajzolódik ki egyértelmű tendencia, mivel az átfogó értelmezéshez figyelembe kell venni az egyes peszticidek különböző pH-értékeken mutatott stabilitását és oldószerekkel való kölcsönhatásait is, ami azonban jóval bonyolultabb összefüggések feltárását igényli. Mindazonáltal az jó közelítéssel megállapítható, hogy a leginkább bázikus közeg kisebb mértékű peszticid hozzáférhetőséget eredményez a jelentősebb adszorpciós kölcsönhatások következtében, ami megmutatkozik a csekélyebb mértékű kinyerési adatokban.

17. táblázat: Talajok pH értékének hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

		Extrahált peszticid mennyisége (%)										
		pH	kloroform	±	metanol	±	puffer	±	CaCl ₂	±	huminsav	±
Simazin	barna	5,52	40,29	2,1	89,40	4,5	57,45	7,4	88,15	5,2	78,27	2,9
		5,91	23,85	1,0	91,93	6,6	72,51	3,0	95,29	2,4	84,33	3,9
		6,60	38,83	4,2	91,83	3,4	77,19	4,6	84,34	2,4	83,54	3,0
		7,03	67,73	3,2	64,02	2,0	84,74	0,6	85,93	5,1	79,63	12,8
		7,66	77,99	1,3	81,13	5,1	52,29	7,8	75,18	5,8	85,88	1,1
	öntés	7,44	88,71	9,8	32,54	14,6	89,29	2,8	88,77	6,1	94,73	4,7
		7,02	94,43	8,2	31,74	6,6	84,69	4,6	96,15	7,2	70,74	2,7
		8,18	79,71	8,5	29,50	14,9	84,55	6,7	81,88	4,8	97,82	4,6
		8,40	85,92	21,5	29,92	6,3	28,03	3,1	29,03	3,0	21,57	0,7
		8,62	93,06	0,9	19,95	0,0	26,93	0,9	26,83	6,1	22,93	3,1
	homok	5,51	99,32	0,7	97,33	0,7	99,02	0,7	95,15	0,7	87,68	0,7
		6,07	93,60	0,7	96,86	0,7	93,93	0,7	96,92	0,7	77,89	0,7
		6,53	88,16	0,7	88,16	0,7	84,78	0,7	83,16	0,7	71,75	0,7
		7,32	76,67	0,7	86,16	0,7	59,80	0,7	72,97	0,7	78,85	0,7
		7,71	74,73	0,7	65,92	0,7	53,12	0,7	67,50	0,7	70,82	0,7
Acetoklór	barna	5,52	76,15	8,9	33,90	1,2	61,38	16,7	62,70	2,0	32,91	3,7
		5,91	82,95	2,5	40,75	8,7	63,53	0,5	60,39	0,6	68,58	4,6
		6,60	82,91	1,4	36,56	4,3	21,53	0,0	33,24	3,6	59,06	7,2
		7,03	27,58	11,5	18,11	0,0	59,09	9,6	30,10	2,0	58,37	7,8
		7,66	17,05	9,8	15,95	1,4	41,40	1,9	67,82	3,9	8,77	0,2
	öntés	7,44	83,69	4,4	53,94	1,0	58,23	0,2	64,40	0,1	81,22	7,8
		7,02	98,93	10,3	40,64	1,2	48,42	11,0	44,07	5,6	64,33	6,1
		8,18	125,87	15,9	84,93	3,9	53,93	3,2	34,24	0,1	72,25	16,9
		8,40	32,84	2,0	27,47	8,3	43,37	8,0	50,15	11,4	37,89	7,4
		8,62	37,42	18,1	13,36	0,2	40,58	11,9	24,64	5,6	53,32	17,2
Diuron	barna	5,52	63,51	0,0	69,72	10,0	94,90	12,3	72,59	0,1	75,80	23,51
		5,91	64,56	0,9	77,87	7,2	73,61	0,0	71,25	0,0	75,55	24,56
		6,60	65,88	0,0	75,11	18,2	73,53	0,0	71,41	0,6	82,68	25,88
		7,03	62,59	3,6	80,57	13,0	75,51	1,0	74,69	0,1	73,16	12,59
		7,66	71,95	11,9	71,62	22,0	75,85	1,0	74,05	0,0	71,59	21,95
	öntés	7,44	68,01	3,2	81,39	11,1	94,78	7,5	74,36	10,3	89,08	18,01
		7,02	72,13	0,8	73,48	42,5	85,32	11,9	95,57	4,9	92,44	12,13
		8,18	73,20	0,6	82,38	42,3	94,77	2,8	84,64	4,4	92,44	13,20
		8,4	73,42	3,9	79,77	23,4	88,95	4,9	92,15	13,3	92,23	13,42
		8,62	77,57	26,2	98,66	13,7	83,31	4,7	84,74	6,2	81,99	17,57
	homok	5,51	49,06	0,7	97,54	0,7	92,17	0,7	84,75	3,6	73,11	19,06
		6,07	40,98	0,7	95,34	0,7	82,59	0,7	78,12	0,7	58,94	10,98
		6,53	55,34	0,7	94,77	1,4	87,33	0,7	72,63	0,7	48,84	15,34
		7,32	56,40	0,7	89,57	0,7	82,01	0,7	83,71	0,7	83,95	16,40
		7,71	55,08	0,7	96,03	0,7	68,93	0,7	97,29	0,7	64,41	15,08

4. Peszticidek fotodegradációját befolyásoló talajparaméterek vizsgálata

4.1. Talajok fémtartalmának vizsgálata, „fémentes” talaj készítése

A vizsgálataink körébe bevont homok és barna erdőtalajok fémtartalma jelentősen eltért egymástól. Mindkettő esetében a vastartalom adódott kiemelkedőnek (31,14 ppm a homoktalajnál és 47,97 ppm a barna erdőtalajnál). A barna erdőtalaj mangánban jóval gazdagabb (6,27 ppm), mint a homoktalaj (1,19 ppm), mely utóbbi réz és cink tekintetében is elmarad a barna erdőtalajtól (18. táblázat).

A különféle extrahálószer alkalmazása révén modelleztük egy „fémetől mentesített” talaj előállításának a lehetőségét kontroll vizsgálatok végrehajtása céljából: nyilvánvaló, hogy csakis a fémetől mentesített talajokkal végrehajtott kísérletek eredményei ismeretében következtethetünk a fémeknek a peszticidek degradációra gyakorolt tényleges hatásának a mértékére. Az egyes extrahálószer eltérő mértékben vonták ki a fémetek a talajmintákból: az EDTA-val kinyert fémek mennyiségéhez képest a huminsavas extrakcióval a fémek hozzáférhető mennyiségének csak a tizedéhez jutottunk. A huminsavas fémleoldás tehát nem elegendő hatékonyságú a további vizsgálatokhoz.

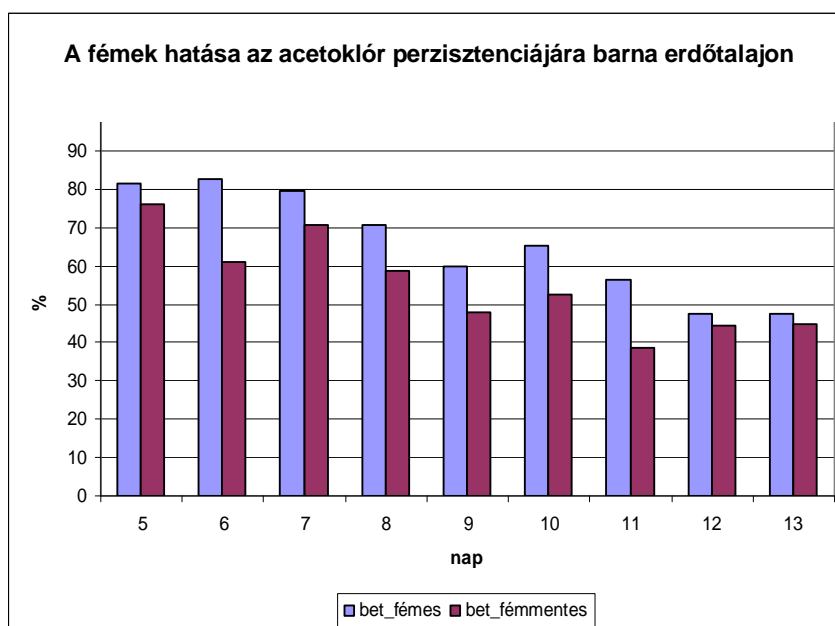
18. táblázat: A különböző talajtípusokból való fémkivonás eredménye

	Fém tartalom (ppm)			
	Homoktalaj		Barna erdőtalaj	
	EDTA	huminsav	EDTA	huminsav
Fe	31,140	2,711	47,973	4,024
Mn	1,190	<0,011	6,271	0,049
Zn	1,142	0,111	1,206	0,061
Cu	1,970	0,088	2,424	0,057

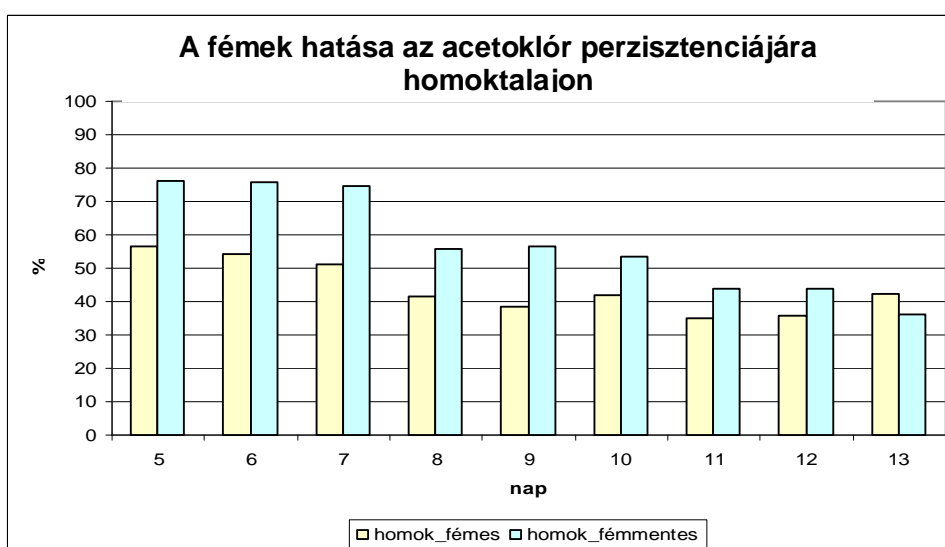
4.2. Kontrollkísérletek a peszticidek perzisztenciájának megállapítására

4.2.1. A talajok fémtartalmának hatása a peszticid degradációra fényt kizárva

A sötétben tartott normál és fémentes talajmintákra kijuttatott peszticid perzisztenciájának vizsgálatkor a fémet tartalmazó és a hozzáférhető fémetől mentes talajon a peszticidmennyiség eltérő mértékű csökkenését tapasztaltuk 13 nap elteltével. A barna erdőtalaj esetében fémes és fémentes mintáknál is a napi mintavételezéseket követő mennyiségi analízis által több peszticid volt visszamérhető, mint a homoktalajon, tehát homoktalajon némiképp nagyobb mértékű a peszticidek természetes degradációja fényt kizárva. A barna erdőtalajnál a normál (fémet tartalmazó) talajból nyertünk vissza több növényvédőszert, a homoktalajnál viszont a fémentes mintákból. A talajból a fémek kivonása tehát nem lassítja, vagy gyorsítja egyértelműen a peszticid bomlását száraz körülmények között, fénytől elzárva (29-30. ábra).



29. ábra: Az acetoklór perzisztenciája normál és fémmentes barna erdőtalajokban fénymentes közegben

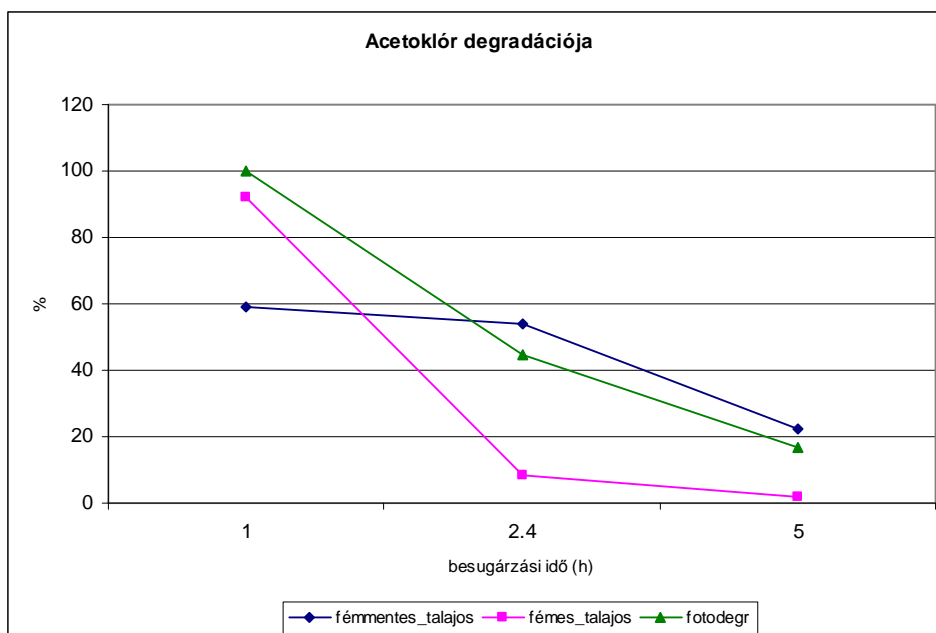


30. ábra: Fénytől elzárt acetoklór perzisztenciája normál és fémmentes homoktalajokon

4.2.2. A fotodegradáció kinetikájának összefüggése a talajok fémtartalmával

A peszticidek alapvegyületei UV-kezelés hatására bekövetkező degradációjának vizsgálatakor az átalakulás kinetikája fémes és fémmentes talajon markáns eltéréseket mutat. Fémmentes talajon 1 órányi besugárzás után a peszticid kiindulási mennyiségnek 60 %-a marad intakt (a másik esetben, fémekkel kezelt talajon 90 %) és 40 % körüli arányban bekövetkezik az átalakulás. 2,4 órás UV-kezelést követően az 1 órás mintához viszonyítva csekély mértékű degradációval kell számolnunk, 5 órányi besugárzás után azonban csak 22 % átalakulatlan peszticid marad a fémmentes talajokon. Fémeket tartalmazó talaj esetében 2,4 órás besugárzás után a peszticid 10% marad vissza, 5 óra után pedig a kimutatási határ közelében mérhető az acetoklór mennyisége, tehát az UV-kezelés első óráját követően rendkívül intenzív és gyors degradáció megy végbe (31. ábra). A 30. ábrán zölddel jelölve azon modellrendszer esetében nyert adatokat ábrázoltuk, melyeket az acetoklór vizes és talajoktól mentes oldatának 5 órán át folytatott UV-

kezelése során kaptunk. A görbe lineáris lefutása a peszticidbomlás közel egyenletes sebességére utal.

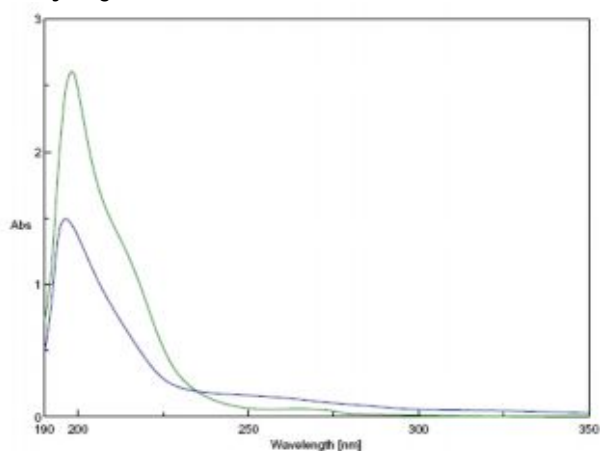


31. ábra: Az acetoklór fotodegradáció kinetikája különböző körülmények között

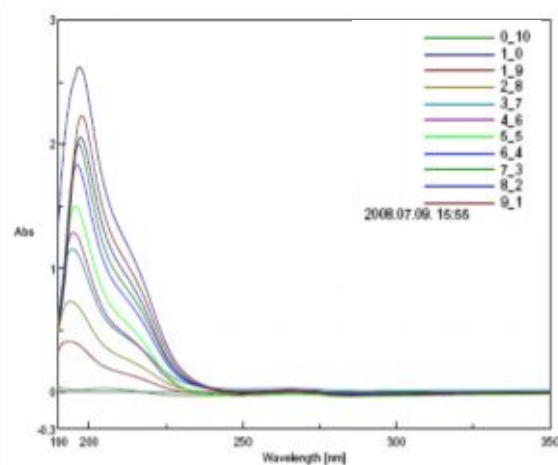
4.3. A peszticid-fém kölcsönhatások spektrofotometriás vizsgálata

Az alábbi spektrumok bizonyossága alapján a peszticidek alapvegyületeire és a vizsgált fémekre jellemző abszorbancia maximumokon kívül nem jelenik meg újabb csúcs a peszticideket és a fémeket egyidejűleg tartalmazó rendszerekben, így arra a következtetésre jutottunk, hogy az acetoklór, az EPTC és az egy órás besugárzást követően kialakuló degradációs termékek nem mutatnak komplexképzésre való hajlamot a vizsgált fémekkel (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}). Az eltérő fém-pesticid arányok esetében nyert abszorbancia értékek reálisan tükrözték a koncentráció viszonyokat. A spektrum váll részének az eltolódása azonban arra enged következtetni, hogy a fémekkel létesített kölcsönhatások, kötődések befolyásolják a fotodegradáció folyamatát.

A 32-33. ábrákon az egyes görbék színeihez tartozó számpár jelzi azon acetoklór-fém arányokat, melyeket a kísérlet sor kivitelezéséhez készített modellrendszer mintáiban alkalmaztunk. Az első szám az acetoklór, a második a fém arányára (a 33. ábrán a réz mennyisége) vonatkozik.



32. ábra: Az acetoklór alapvegyületének és ennek 1 órás UV-besugárzása utáni rendszernek a spektrumai

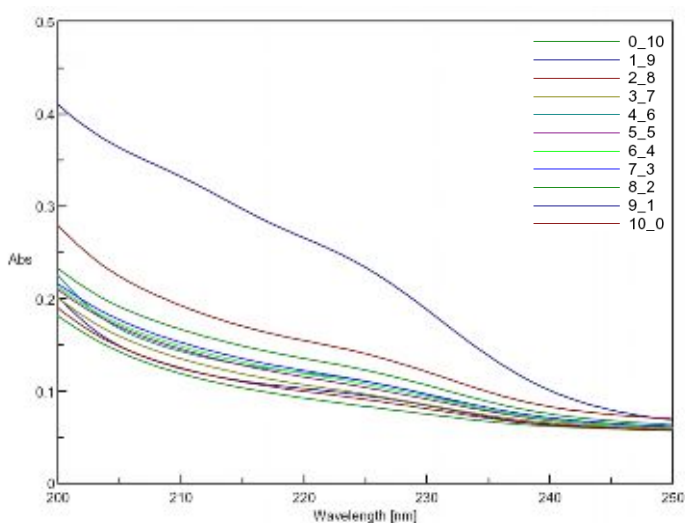


33. ábra: Különböző molarányú réz-acetoklór rendszerek spektrumai

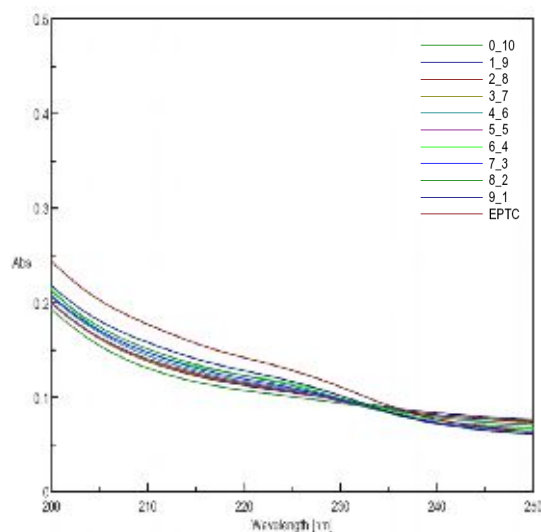
Az EPTC és bomlástermékeinek vizsgálata során nyert spektrumokon az alapvegyület és a vizsgált fémek abszorbancia maximumain kívül nem jelentkezett ugyan új, komplex vegyület keletkezésére utaló újabb csúcs, de a görbék eltolódása miatt valószínűsíthető, hogy az alapvegyület degradációjának mechanizmusára és kinetikájára, valamint a bomlástermékek keletkezésére hatással bírnak a rendszerben található fémionok, mely feltevést a GC/MS analízissel igazolni tudtunk.

Az EPTC alapvegyületének Cu^{2+} -ionokkal való komplexképzésének vizsgálatokor a 9:1 EPTC: Cu^{2+} arány esetén az alapvegyület és a rézoldat saját abszorbanciájához képest kiemelkedő értéket kaptunk (33. ábra sötétkék jelzése). Ilyen arányok alkalmazásakor tehát olyan komplexek keletkezése valószínű, melyek fényelnyelése, tehát szerkezete is eltér a kiindulási anyagétól.

A 34. és 35. ábrán az egyes görbék színeihez tartozó számpár jelzi az EPTC-fém arányokat, melyek a vizsgálatok elvégzéséhez szükséges kísérleti mintasor összetételét jellemzik. Az első szám az EPTC, a második a fém relatív mennyiségére (a 33. ábrán a réz, a 34. ábrán a vas(III)) utal.



34. ábra: A réz és az EPTC abszorpciós spektrumai különböző molarányok esetén



35. ábra: A Fe(III) és az EPTC abszorpciós spektrumai különböző molarányok esetén

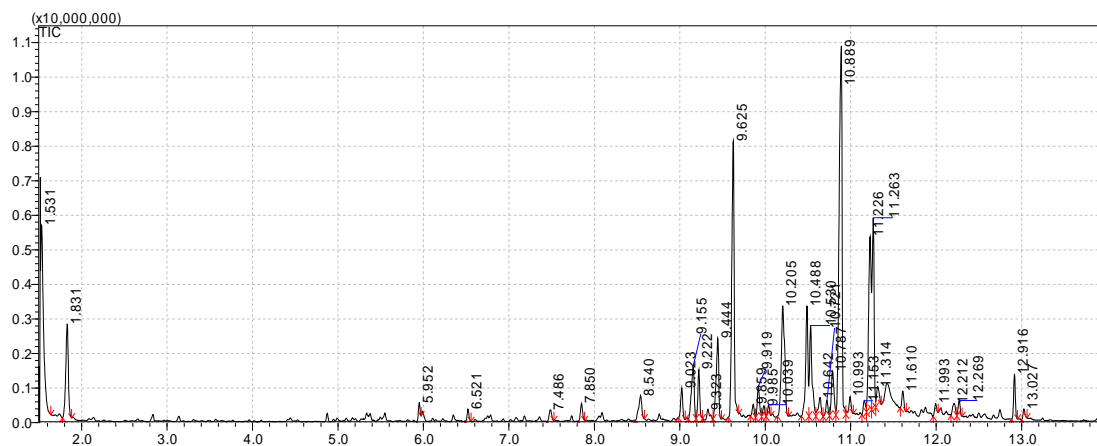
4.4. A fotodegradációs mechanizmus és a környezeti paraméterek összefüggésének elemzése gázkromatográffal csatolt tömegspektrometriás vizsgálatokkal

Az egyes peszticidek fotolitikus degradációja mechanizmusának feltárását, illetve a képződött bomlástermékek finomanalitikai elemzését és azonosítását követően kettő modellrendszer esetében (acetoklór és EPTC) vizsgáltuk a főbb környezeti paraméterek, így a talajtípus, a humusztartalom és a fémek hatását a fényérzékeny peszticidek fototranszformációjára, a mechanizmus esetleges változásaira és új vagy eltérő bomlástermékek keletkezésének lehetőségére a bemerülő UV-fényforrás által kiváltott degradáció termékeinek GC-MS analízisével.

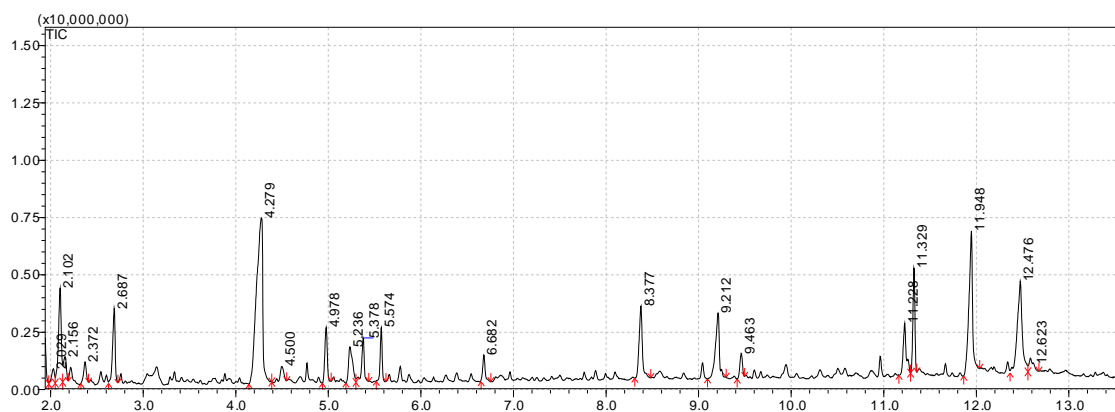
4.4.1. Acetoklór

GC-MS vizsgálatok által igazolni tudtuk a már korábban feltárt mechanizmus létjogosultságát és az ott azonosított egyedi degradációs termékek létezését. Az eltérő degradációs körülmények (talaj és fémek együttes jelenléte) miatt viszont ezen specifikus vegyületek, bomlástermékek más-más arányban keletkeztek, ami jól látható az alábbi kromatogramokon (35. és 36. ábrák). A talajos szuszpenzió esetében a peszticid degradációjának mértéke és előrehaladása nem annyira kifejezett, mint talaj nélküli metanolos oldatban, mivel az utóbbi mintákban az alapvegyület,

illetve degradáció kezdeti termékei (deklórozott és demetilezett vegyületek) a dominánsak. Az acetoklór 5 órás besugárzását követően vételezett mintáján elvégzett analízis során nyert kromatogramon megfigyelhető (36. ábra), hogy itt 24%-kal több termék jelenik meg, mint az acetoklórt tartalmazó barna erdőtalaj-szuszpenzió analóg besugárzásakor (37. ábra).



36. ábra: Acetoklór talajszuszpenziójából 5 órás besugárzást követően vett minta kromatogramja



37. ábra: Acetoklór 5 óráig besugárzott metanolos oldatának kromatogramja

Az alábbi táblázatokban összegeztük különböző körülmények között végrehajtott fotodegradációs kísérletek vizsgálati eredményeit az eltérő környezeti viszonyok, illetve talajparaméterek mellett besugárzott peszticidek esetén.

A táblázatokban a fotolitikus degradáció során keletkezett bomlástermékekre vonatkozó információk vannak feltüntetve, úgy, mint:

- retenció idő (t_R)
- csúcs alatti terület (area)
- molekulatömeg (MW)
- szerkezeti képlet (str.)
- %: az adott vegyület mennyiségének aránya a termékek összmenyiségéhez viszonyítva.

A bomlástermékek egymáshoz viszonyított arányát úgy állapítottuk meg, hogy az azonosított termékekre vonatkozó kromatográfiai csúcsok összterületét vettük 100 százaléknak, és ahhoz viszonyítottuk az egyes fotodegradációs termékek mennyiségét. Az acetoklórra és degradációs termékeire vonatkozó kromatográfiai adatokat az alábbi táblázatok tartalmazzák.

Acetoklór-oldat sötét kontroll 5h				
t _R	area	MW	str.	%
1,821	210769	75,1	C ₃ H ₈ O ₂	4,97
6,347	28707	143	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,68
6,518	46887	173	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1,11
9,021	910898	211	C ₁₁ H ₁₄ CINO	21,47
9,686	25407	206	C ₁₃ H ₂₁ NO	0,60
9,808	106462	162	C ₁₁ H ₁₅ NO	2,51
10,948	2729994	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	64,34
11,380	50817	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	1,20
11,451	94682	268	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	2,23
11,645	37242	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	0,88
11,833	1162	251	C ₃ H ₈ O ₂	0,03

Acetoklór-oldat 5h				
t _R	area	MW	str.	%
4,278	16766373	149	C ₉ H ₁₁ NO	39,02
4,978	1555973	136	C ₆ H ₁₃ CIO	3,62
5,234	2506158	157	C ₉ H ₁₆ O ₂	5,83
5,376	539514	149	C ₉ H ₁₁ NO	1,26
5,572	1872979	149	C ₉ H ₁₁ NO	4,36
6,544	82591	173	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,19
8,377	3071030	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	7,15
9,211	1309278	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	3,05
9,946	385781	162	C ₁₁ H ₁₅ NO	0,90
10,867	39703	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	0,09
11,227	471254	256	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ Cl	1,10
11,327	3932910	233,5	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	9,15
11,666	170412	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	0,40

Normál homoktalaj-acetoklór 5h				
t _R	area	MW	str.	%
2,673	136889	118	C ₅ H ₁₀ O ₃	2,56
5,362	361515	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	6,77
6,958	193001	157	C ₁₁ H ₁₁ N	3,61
7,887	274099	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	5,13
8,118	512328	177	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	9,59
9,223	2200764	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	41,2
9,472	627653	208,9	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	11,7
9,631	401096	174	C ₁₁ H ₁₃ NO	7,51
10,80	119482	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	2,24
11,239	513548	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	9,62

Acetoklór-fémoldat 5h				
t _R	area	MW	str.	%
2,658	177587	118	C ₅ H ₁₀ O ₃	1,16
5,380	72995	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	0,48
6,623	75331	157	C ₁₁ H ₁₁ N	0,49
6,788	189402	156	C ₁₁ H ₁₀ N	1,23
7,498	431211	191	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	2,81
7,738	93033	193	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	0,61
7,857	87824	163	C ₉ H ₁₃ N	0,57
8,067	217373	177	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	1,42
9,204	2076037	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	13,53
9,492	1551076	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	10,11
9,642	9804664	174	C ₁₁ H ₁₃ NO	63,89
10,856	105817	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	0,69
11,209	146983	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0,96
11,503	224368	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1,46
11,645	92473	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	0,60

Szervetlen homoktalaj-acetoklór 5h				
t _R	area	MW	str.	%
3,148	389647	133	C ₅ H ₁₀ O ₃	3,73
3,461	501465	132	C ₆ H ₁₂ O ₃	4,80
4,377	242867	114	C ₆ H ₁₄ N ₂	2,33
5,386	385093	135	C ₉ H ₁₃ N	3,69
5,556	100519	165	C ₉ H ₁₁ NO ₂	0,96
6,625	79030	157	C ₁₁ H ₁₁ N	0,76
7,872	141864	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	1,36
8,000	1497604	197,5	C ₁₀ H ₁₂ NOCl	14,34
8,085	309802	135	C ₉ H ₁₃ N	2,97
8,287	523886	207	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	5,02
8,527	154702	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	1,48
9,244	805669	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	7,72
9,467	864868	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	8,28
9,622	1506525	174	C ₁₁ H ₁₃ NO	14,43
9,797	463526	177	C ₁₂ H ₁₉ N	4,44
10,043	78297	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0,75
10,488	161048	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,54
10,534	242585	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	2,32
10,758	175747	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,68
10,862	117367	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	1,12
11,222	427364	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	4,09
11,303	586347	178	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	5,61
11,607	686866	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	6,58

Fémmentes homoktalaj-acetoklór 5h				
t _R	area	MW	str.	%
2,675	239617	118	C ₆ H ₁₂ O	6,48
6,959	138118	157	C ₃ H ₆ O ₃	3,73
9,200	985781	235	C ₁₀ H ₁₁ N	26,64
9,631	681790	174	C ₁₀ H ₁₃ NO	18,43
9,467	258389	209	C ₉ H ₁₁ NO ₂	6,98
10,505	394850	233	C ₁₁ H ₁₃ CINO	10,67
10,547	247966	233	C ₁₁ H ₁₃ NO	6,70
10,802	176796	269	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	4,78
11,238	577002	235	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	15,59

Normál barna erdőtalaj-acetoklór 5h				
t _R	area	MW	str.	%
1,831	4217851	101	C ₆ H ₁₂ O	23,17
2,837	95080	90	C ₃ H ₆ O ₃	0,52
4,875	71138	147	C ₉ H ₉ NO	0,39
7,852	85632	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	0,47
8,543	381611	207	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	2,10
9,023	388879	211	C ₁₁ H ₁₃ CINO	2,14
9,157	466666	221	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	2,56
9,219	183693	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,01
9,445	548280	209	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	3,01
9,630	7040945	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	38,67
10,204	698183	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	3,83
10,488	485163	251	C ₁₄ H ₁₉ CINO	2,66
10,721	66816	237	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	0,37
10,889	2656009	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	14,59
11,228	453226	256	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ Cl	2,49
11,265	293800	234	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,61
11,611	73078	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	0,40

Fémmentes barna erdőtalaj-acetoklór 5h				
t _R	area	MW	str.	%
1,854	7223105	101	C ₆ H ₁₂ O	21,19
2,851	55112	90	C ₃ H ₆ O ₃	0,16
5,290	202076	145	C ₁₀ H ₁₁ N	0,59
7,881	209334	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	0,61
8,601	422755	165	C ₉ H ₁₁ NO ₂	1,24
9,055	725061	210,5	C ₁₁ H ₁₃ CINO	2,13
9,187	558682	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	1,64
9,246	250355	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0,73
9,474	659032	209	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	1,93
9,663	11484542	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	33,69
10,234	1443290	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	4,23
10,521	1170996	251	C ₁₄ H ₁₉ CINO	3,44
10,558	1015457	279	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	2,98
10,595	454941	234	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,33
10,815	222595	251	C ₁₄ H ₁₉ CINO	0,65
10,940	5295195	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	15,53
11,261	1308882	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	3,84
11,307	1226826	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	3,60
11,638	161787	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	0,47

Szervetlen barna erdőtalaj-acetoklór 5h				
t _R	area	MW	str.	%
3.461	936403	118	C ₅ H ₁₀ O ₃	8.01
5.218	1437911	140	C ₇ H ₉ NO ₂	12.30
5.386	110760	206	C ₁₃ H ₂₁ NO	0.95
7.092	147469	158	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	1.26
9.046	1100896	210.5	C ₁₁ H ₁₃ CINO	9.41
9.176	622599	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	5.32
9.231	242206	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	2.07
9.453	647921	209	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	5.54
9.573	303321	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	2.59
9.866	71241	219	C ₉ H ₁₇ NO ₅	0.61
9.927	89349	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0.76
10.209	616099	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	5.27
10.491	87143	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0.75
10.913	4600327	269	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	39.34
11.224	219278	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1.88
11.441	409360	254	C ₁₃ H ₁₇ CINO ₂	3.50
11.612	51903	283	C ₁₅ H ₂₂ CINO ₂	0.44

Ezen átfogó vizsgálati eredmények adatait grafikonon ábrázolva jól látható válik, hogy az alapvegyületen kívül az eltérő környezeti körülményeket modellezve kapott degradációs termékek jelenléte, valamint mennyiségük egymáshoz viszonyított aránya markáns különbségeket mutat (38. ábra).

A *talaj jelenléte* miatt nem alakultak ki egyes olyan vegyületek, melyek jelenlétét a talajmentes acetoklór oldat besugárzását követően igazolni tudtuk. Ilyen például a 4,278-as retenciós idejű, késsel jelzett termék (149g/mol móltömegű, $C_9H_{11}NO$ összegképletű), a 8,377 retenciós idejű (191 g/mol, $C_{12}H_{17}NO$, narancssárga színnel jelölt) és a 9,946 retenciós idejű termék (162 g/mol, $C_{11}H_{15}NO$, piros színű).

A *fém sókat* is tartalmazó, talajmentes peszticid oldat besugárzását követően vett mintában volt jelen a 9,492 retenciós idejű (175g/mol móltömegű, $C_{11}H_{13}NO$ összegképletű, barna színnel jelölt) és a 11,503 retenciós idejű (270g/mol móltömegű, $C_{17}H_{34}O_2$, halványkék színnel jelölt) bomlástermék. Ezen termékek kialakulásához a fémek jelenléte szükségesnek bizonyult.

Egyes termékek keletkezésének a viszonylag kevés *szerves anyag* jelenléte kedvez, ilyen esetekben nagyobb mértékben tudtuk a következő termékeket detektálni: 3,461-es retenciós idejű (118 g/mol móltömegű, $C_5H_{10}O_3$ összegképletű, rózsaszínnel ábrázolt) termék a szervesetlen (a szerves anyagok roncsolással történő eltávolításával nyert) homok- és barna erdőtalajoknál volt nagyobb mennyiségben.

A 9,204 retenciós idejű termék (235 g/mol, $C_{14}H_{21}NO_2$, zöld színnel jelölt) az eltérő tulajdonságú (fémmentes és szervesanyag-mentes) homoktalajokon különböző arányokban jelent meg. A barna erdőtalajjal kezelt minták esetében ezt a vegyületet csak nyomokban (1-2%) tudtuk detektálni a szervesetlen és fémmentes talajmintából, a normál barna erdőtalajban pedig egyáltalán nem fordult elő. A kezeletlen és a fémmentes homoktalajokon hasonló arányban keletkezett, míg a szervesetlen homoktalajon ennek a mennyiségnek a 25 %-a volt detektálható. A fém sókat tartalmazó, talajmentes acetoklór oldatból 15%-os mennyiségben volt kimutatható.

A 38. ábrán kék színnel feltüntetett 10,204 retenciós idejű termék (233 g/mol, $C_{14}H_{21}NO_2$) a homoktalajoknál egyáltalán nem fordult elő, de mindhárom barna erdőtalaj esetében megfigyelhető volt egymáshoz viszonyítva 4-5-4 % arányokban.

A 37. ábrán citromsárga színnel jelölt, 5,218 retenciós idejű termék (140 g/mol, $C_7H_9NO_2$) csak a szervesetlen barna erdőtalajon fordult elő 15%-os mennyiségben. A 10,488 retenciós idejű termék (251 g/mol, $C_{14}H_{19}ClNO$, sárga-zöld csíkozású) a normál homoktalaj kivételével az összes talajban kimutatható volt, míg a talaj nélküli acetoklór oldat, a fém sókat tartalmazó oldat és a sötét kontroll esetében nem volt azonosítható.

A 10,948 retenciós idejű bomlástermék (269g/mol, $C_{14}H_{20}ClNO_2$, az ábrán kekizöld színnel feltüntetett) a fémmentes barna erdőtalajjal készített mintában az összes termék mennyiségének 20%-át, a sötét kontroll mintája esetén pedig 70%-át tette ki, míg a többi esetben nem volt megfigyelhető a jelenléte.

A 9,686 retenciós idejű bomlástermék (174 g/mol, $C_{11}H_{13}NO$, sötétbarna színnel jelölt) a fém sókat tartalmazó, talajmentes acetoklór oldatban 64% mennyiségben volt kimutatható, míg a sötét kontroll, a szervesetlen barna erdőtalaj és a normál homoktalaj esetében csak nyomokban volt jelen.

A 9,021 retenciós idejű (211 g/mol, $C_{11}H_{14}ClNO$, világosszürke színnel jelölt) terméket csak a sötét kontroll és a barna erdőtalajt tartalmazó mintákban tudtuk detektálni.

A sötétkontroll esetén a peszticid transzformációja során keletkező anyagok jelentős mértékben eltérnek a többi degradációs terméktől, a fény és a talaj jelenléte gátolja kialakulásukat, így azokat nem tudtuk detektálni a fotodegradációs kísérletek során. Ezek a termékek az 1,821 (75,1 g/mol móltömegű, $C_3H_8O_2$ összegképletű, liláskék színnel jelölt), a 6,347 (143g/mol móltömegű, $C_8H_{16}O_2$ összegképletű, világoskék színnel jelölt) és a 11,833 (251g/mol móltömegű, $C_{14}H_{19}ClNO$ összegképletű, a 38. ábrán rózsaszínnel jelölt) retenciós idejű anyagok.

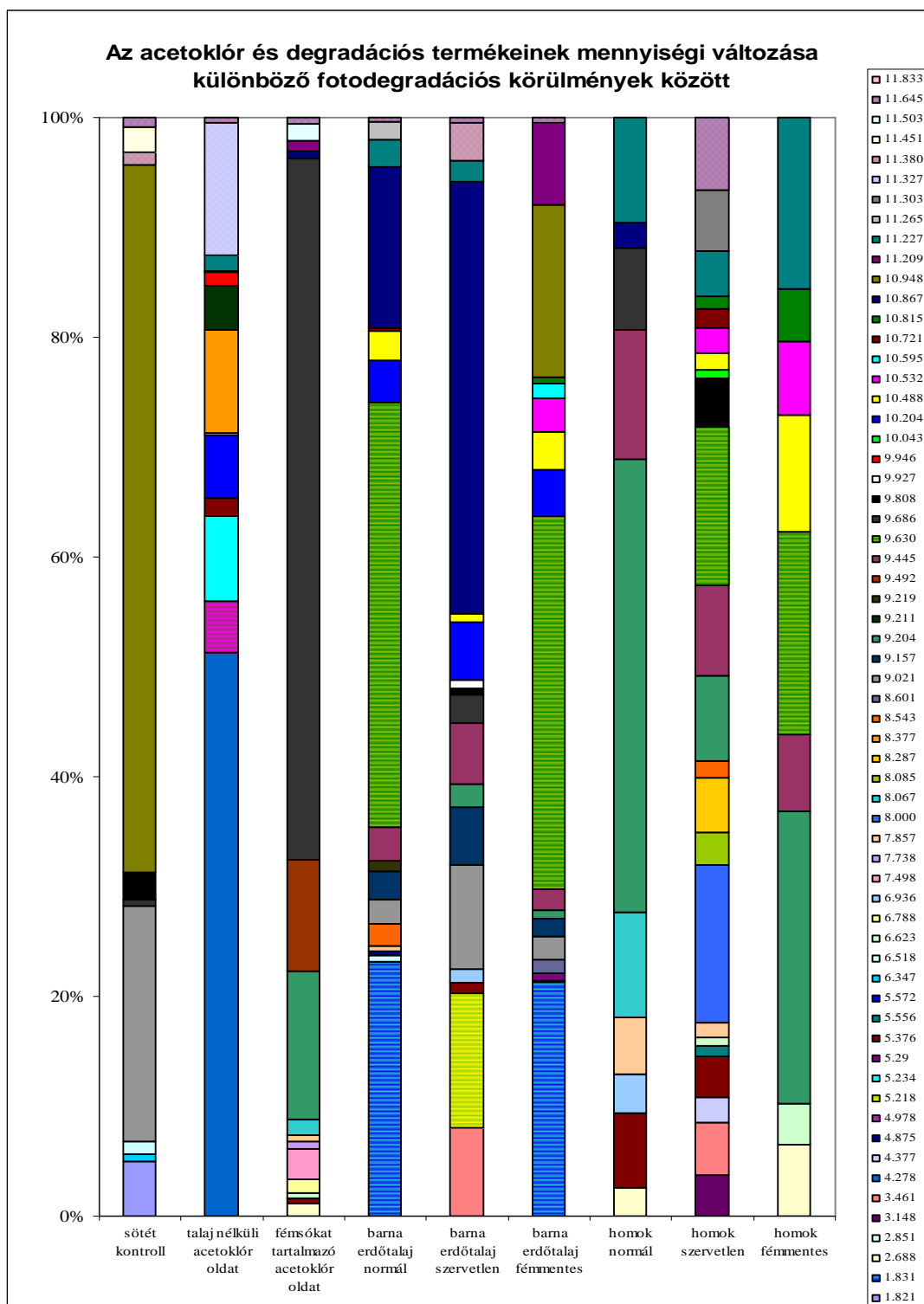
A normál és fémmentes barna erdőtalajokon keletkezett, 1,831 retenciós idejű (101g/mol, $C_6H_{12}O$, csíkozott kék színnel jelölt) termék a többi mintában viszont nem volt kimutatható.

A 9,630 retenciós idejű termék (234,5 g/mol, $C_{14}H_{21}NO_2$, csíkozott zöld színnel jelölt) a barna erdőtalajt és fémmentes barna erdőtalajt tartalmazó mintákban 40, illetve 34%-os arányban, a szervesetlen és fémmentes homoktalaj esetében 15, illetve 19%-os arányban fordult elő, míg a többi mintában egyáltalán nem volt jelen.

A 8,067 retenciós idejű (177 g/mol, $C_{10}H_{11}NO_2$, türkizkék színnel jelölt) termék kizárólag 2 esetben, a fémsókat tartalmazó, talajmentes acetoklór oldattal, illetve a kezeletlen homoktalajjal készített mintákban fordult elő, még hozzá jelentékeny komponensként, az 5. legnagyobb mennyiségben.

Csak a barna erdőtalajok és homoktalajokkal készített mintákban volt kimutatható a 9,445 retenciós idejű termék (208,9 g/mol, $C_{12}H_{19}NO_2$, mályvaszínnel jelölt), a talaj nélküli mintákban (sötét kontroll, talaj nélküli acetoklór oldat, fémsókat tartalmazó, talajmentes acetoklór oldat) viszont egyáltalán nem jelent meg.

Összegzésképpen megállapítható, hogy az acetoklór esetében a korábbi fotodegradációs vizsgálatok [55] során azonosított degradációs termékeken kívül a különböző degradációt befolyásoló tényezők (talaj fém- illetve szervesanyag-tartalma) hatására 11 olyan termék keletkezett, mely a korábbi körülmények között nem volt detektálható. Ezen új termékek közül hat vegyület az adott minta domináns komponense volt, legalább 10%-át tette ki az összes bomlástermék mennyiségének. Ezen túlmenően az egyes egyedi degradációs termékek egymáshoz viszonyított aránya igen nagy mértékű variabilitást mutatott a környezeti paraméterek függvényében.



38. ábra: Az acetoklór és degradációs termékeinek jelenléte és mennyiségi változása

4.4.2. EPTC

A már korábban feltárt [56] degradációs útvonalak helyességét és az azokon belül azonosított bomlástermékek jelenlétét eltérő környezeti körülmények között az EPTC esetében vizsgálataink eredményeivel is igazolni tudtuk.

A különböző talajparaméterek EPTC fotodegradációjára gyakorolt hatására vonatkozó vizsgálati eredményeket (45 perc besugárzást követően), a bomlástermékek retenciós idejét, molekulatömegét, referenciaionját, összegképletét, valamint a minta további bomlástermékeihez viszonyított százalékos arányát az alábbi táblázatok összegzik.

EPTC-oldat, 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
2,772	83	47255	132	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,23
2,858	66	20542	122	C ₄ H ₁₀ S ₂	0,53
4,050	59	24209	59	C ₂ H ₅ NO	0,63
4,402	130	10063	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,26
4,456	100	1711924	129	C ₇ H ₁₅ NO	44,56
5,240	57	24203	85	C ₄ H ₇ NO	0,63
6,214	57	22227	85	C ₅ H ₁₀ N	0,58
6,857	43	1952493	189	C ₉ H ₁₉ NOS	50,82
7,160	57	24208	99	C ₅ H ₉ NO	0,63
11,474	74	4492	143	C ₇ H ₁₃ NS	0,12

EPTC-fémoldat 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,468	100	496177	129	C ₇ H ₁₅ NO	9,76
5,392	43	23681	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,47
6,232	57	18282	85	C ₅ H ₁₀ N	0,36
6,882	43	4523954	189	C ₉ H ₁₉ NOS	88,96
7,179	57	23156	99	C ₅ H ₉ NO	0,46

Fémmentes homoktalaj-EPTC 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,471	100	240796	129	C ₇ H ₁₅ NO	2,79
5,394	43	54448	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,63
6,233	57	20374	85	C ₅ H ₁₀ N	0,24
6,893	43	8288480	189	C ₉ H ₁₉ NOS	95,90
7,181	57	17033	99	C ₅ H ₉ NO	0,20

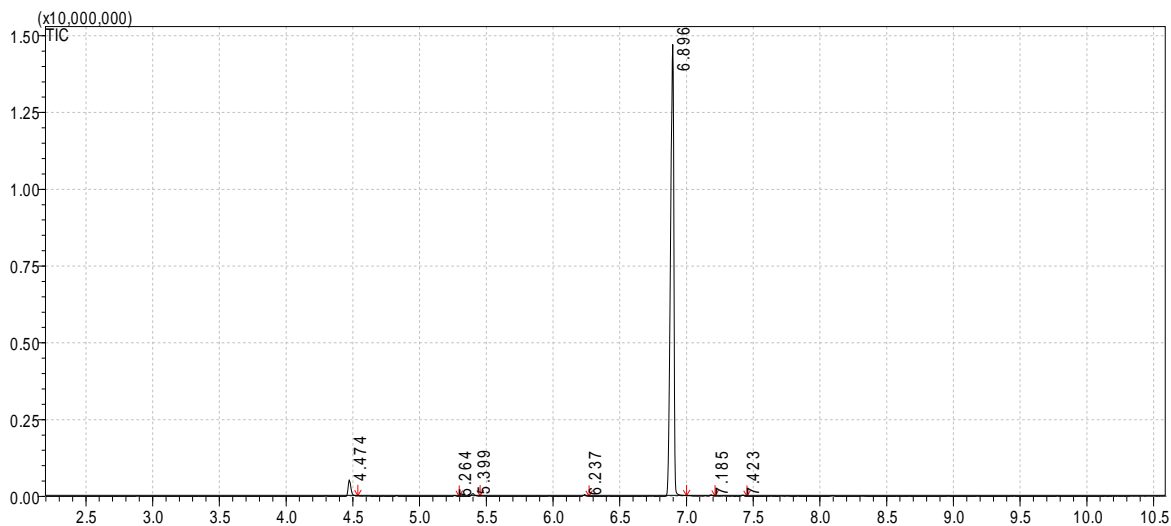
Fémmentes barna erdőtalaj 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,457	100	27050	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,39
5,239	57	18869	85	C ₄ H ₇ NO	0,27
5,377	43	23974	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,34
6,212	57	10587	85	C ₅ H ₁₀ N	0,15
6,869	43	6847652	189	C ₉ H ₁₉ NOS	97,57
7,159	57	31674	99	C ₅ H ₉ NO	0,45
7,398	57	12008	190	C ₉ H ₂₀ NOS	0,17
8,064	57	9145	99	C ₆ H ₁₃ N	0,13
8,932	57	15485	99	C ₆ H ₁₃ N	0,22
9,71	55	12406	113	C ₇ H ₁₅ N	0,18
10,533	57	9096	99	C ₆ H ₁₃ N	0,13

Normál homoktalaj-EPTC 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,470	100	534818	129	C ₇ H ₁₅ NO	9,00
5,259	57	9053	85	C ₄ H ₇ NO	0,15
5,392	43	38451	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,65
6,233	57	18976	85	C ₅ H ₁₀ N	0,32
6,885	43	5282235	189	C ₉ H ₁₉ NOS	88,84
7,180	57	19208	99	C ₅ H ₉ NO	0,32
7,420	57	42933	203	C ₁₀ H ₂₁ NOS	0,72

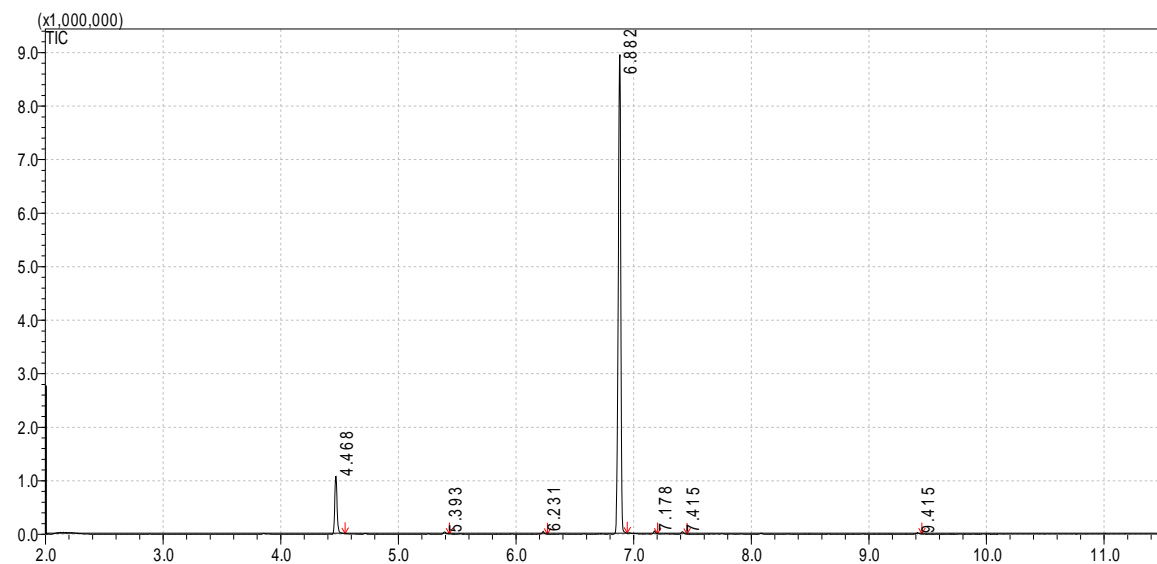
Szervetlen homoktalaj 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,471	100	421612	129	C ₇ H ₁₅ NO	6,20
5,394	43	57655	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,85
6,232	57	11816	85	C ₅ H ₁₀ N	0,17
6,889	43	6303127	189	C ₉ H ₁₉ NOS	92,62
7,180	57	11320	99	C ₅ H ₉ NO	0,17

Normál barna erdőtalaj-EPTC 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
2,936	45	11162	122	C ₄ H ₁₀ S ₂	0,07
3,629	57	36291	83	C ₈ H ₁₈ O	0,24
4,453	100	135923	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,91
4,965	56	18086	98	C ₆ H ₉ OH	0,12
5,240	57	63171	85	C ₄ H ₇ NO	0,42
6,173	43	40903	175	C ₈ H ₁₇ NOS	0,27
6,214	57	34772	85	C ₅ H ₁₀ N	0,23
6,884	43	1421466	189	C ₉ H ₁₉ NOS	94,74
7,030	71	10886	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,07
7,162	57	76268	99	C ₅ H ₉ NO	0,51
7,256	57	10379	175	C ₈ H ₁₇ NOS	0,07
7,401	57	215309	203	C ₁₀ H ₂₁ NOS	1,44
8,069	57	20879	113	C ₇ H ₁₅ N	0,14
8,468	91	16112	161	C ₇ H ₁₅ NOS	0,11
8,932	57	27821	127	C ₇ H ₁₃ NO	0,19
9,708	55	45587	113	C ₇ H ₁₅ N	0,30
11,439	105	25275	143	C ₇ H ₁₃ NS	0,17

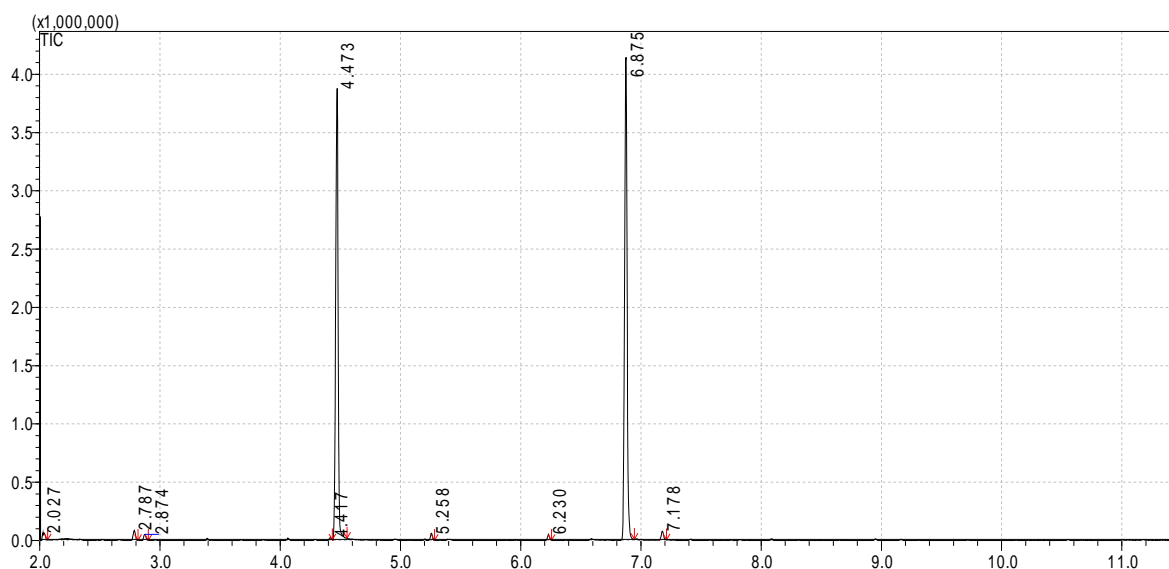
Az EPTC besugárzása során alkalmazott különböző körülmények a keletkező bomlástermékek relatív mennyiségét nagyban befolyásolták. Az alábbi kromatogramok összehasonlításából is kitűnik, hogy az alapvegyületen kívül ($t_R = 6,8$) megjelenő fő termék ($t_R = 4,4$) a homoktalajon (39. ábra) keletkezett legkisebb mennyiségben, majd analizált mennyiség tekintetében ezt követi a fém sókat is tartalmazó minta (40. ábra), majd a barna erdőtalajjal készített minta (41. ábra). Az első két esetben alkalmazott körülmények között viszont több, kisebb mennyiségben megjelenő bomlástermék keletkezett (39-40. ábra).



39. ábra: Az EPTC fémmentes homoktalajos mintájának kromatogramja.

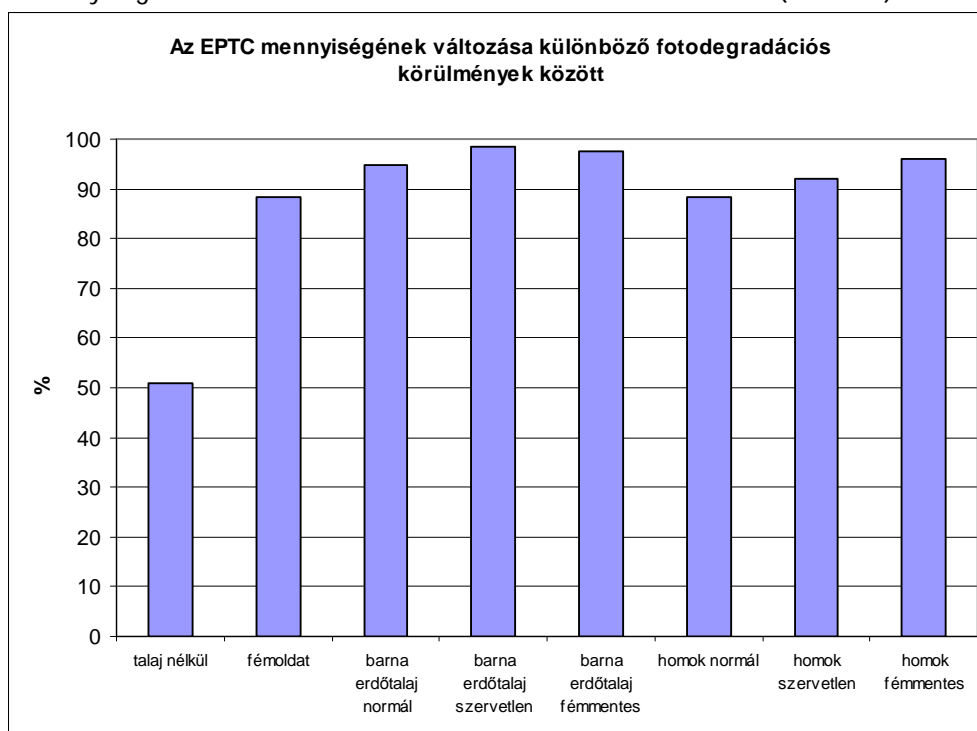


40. ábra: Az EPTC fém sókat is tartalmazó oldatának kromatogramja



41. ábra: Az EPTC normál barna erdőtalajos mintájának kromatogramja

Az EPTC a különböző körülmények hatására eltérő mértékben szenvedett fotodegradációt, és a talaj nélküli oldat besugárzásakor tapasztaltuk a legnagyobb mértékű bomlást. A fémsókat is tartalmazó oldatban az alapvegyület kisebb mértékű fotodegradációs hajlamot mutatott, mint a fémsó nélküli törzsoldatban. A fémek ebben az esetben nem katalizáltak, hanem gátolták a bomlást. A barna erdőtalajjal készített, fém- illetve szervesanyag-mentes minták esetén adódott a legkisebbnek a fototranszformáció mértéke. A homoktalajnál is megfigyelhető ez a tendencia: 45 perces UV-kezelést követően a három mintából a fémmentes homoktalajjal készült mintában analizáltuk az alapvegyület legnagyobb mennyiségét, míg a szerves-anyagok roncsolásával készült mintákban ennél kevesebb, a normál, kezeltlen homoktalajt tartalmazó mintában pedig a legkisebb mennyiségben detektáltunk konverzió át nem esett EPTC-t (42. ábra).



42. ábra: Az EPTC degradációjának mértéke különböző fotodegradációs körülmények között

Az EPTC fotodegradációja kevesebb számú köztitermék képződését eredményezi, mint azt az acetoklór esetében tapasztaltuk, viszont ebben az esetben is jelentős eltérések figyelhetők meg a különböző körülmények között keletkezett anyagok milyenségében és arányában (43. ábra). A barna erdőtalajon megfigyelt degradáció során keletkezett a legtöbb termék, míg a fémmentes homoktalajon a legkevesebb. Az azonosított termékek közül csak a kezeletlen (normál) barna erdőtalajjal készített mintákban fordult elő:

- a 2,936 perces retenciós idejű (122 g moltömegű, $C_4H_{10}S_2$ összegképletű, törtfehér színnel jelölt),
- a 3,629 perces retenciós idejű (83 g moltömegű, $C_8H_{18}O$, sötétzöld színnel jelölt),
- a 4,965 perces retenciós idejű (98 g moltömegű, C_6H_9OH , rózsaszínnel jelölt),
- a 6,173 perces retenciós idejű (175 g moltömegű, $C_8H_{17}NOS$, lila színnel jelölt),
- a 7,030 perces retenciós idejű (129 g moltömegű, $C_7H_{15}NO$ összegképletű, kékeszölddel jelölt),
- és a 8,468 perces retenciós idejű (161 g moltömegű, $C_7H_{15}NOS$ összegképletű, liláskék színnel jelölt) retenciós idejű termék.

A talaj nélküli EPTC oldat mintájában olyan hidrolizátumok is megjelentek, melyek a reális talajoldatok esetében nem voltak megfigyelhetők:

- a 2,858 perces retenciós idejű (122 g moltömegű, $C_4H_{10}S_2$ összegképletű, lila színnel jelölt)
- a 4,050 perces retenciós idejű (59 g moltömegű, C_2H_5NO összegképletű, szürke színnel jelölt).

A barna erdőtalaj esetében mindhárom mintából (normál, szervesetlen, fémmentes talajjal készült minták) ki tudtuk mutatni a 9,711 retenciós idejű (113 g moltömegű, $C_7H_{15}N$, barack színnel jelölt) és a 8,930 retenciós idejű (99 g, $C_6H_{13}N$ moltömegű, világoskék színnel jelölt) termékeket, melyek más mintákban egyáltalán nem képződtek.

A különböző degradációs körülmények között keletkezett bomlástermékek közül valamennyi mintában előfordultak a következők:

- 4, 456 retenciós idejű (128 g moltömegű, $C_7H_{15}NO$, kék színnel jelölt) termék a degradációs termékek közül a legnagyobb mennyiségben előforduló vegyület. A barna erdőtalajokkal készült (normál, szervesetlen és fémmentes talajokból készült) minták esetében 15, 25 és 15%-ban fordult elő, míg a többi mintából (talaj nélküli EPTC oldattal, fémsókat tartalmazó EPTC oldattal, normál, szervesetlen és fémmentes homoktalajokból készült minták) 90%-os mennyiségben volt detektálható.
- 6,214 retenciós idejű (85 g moltömegű, $C_5H_{10}N$, barna színnel jelölt),
- 7,160 retenciós idejű (99 g moltömegű, C_5H_9NO , sötétkék színnel jelölt) termék.

Az 5,240 retenciós idejű terméket (85 g moltömegű, C_4H_7NO , citromsárga színnel jelölt) a minták többségében megfigyeltük, kivéve a fémsókat tartalmazó EPTC oldatot, valamint a szervesetlen és a fémmentes homoktalajjal készült mintákat.

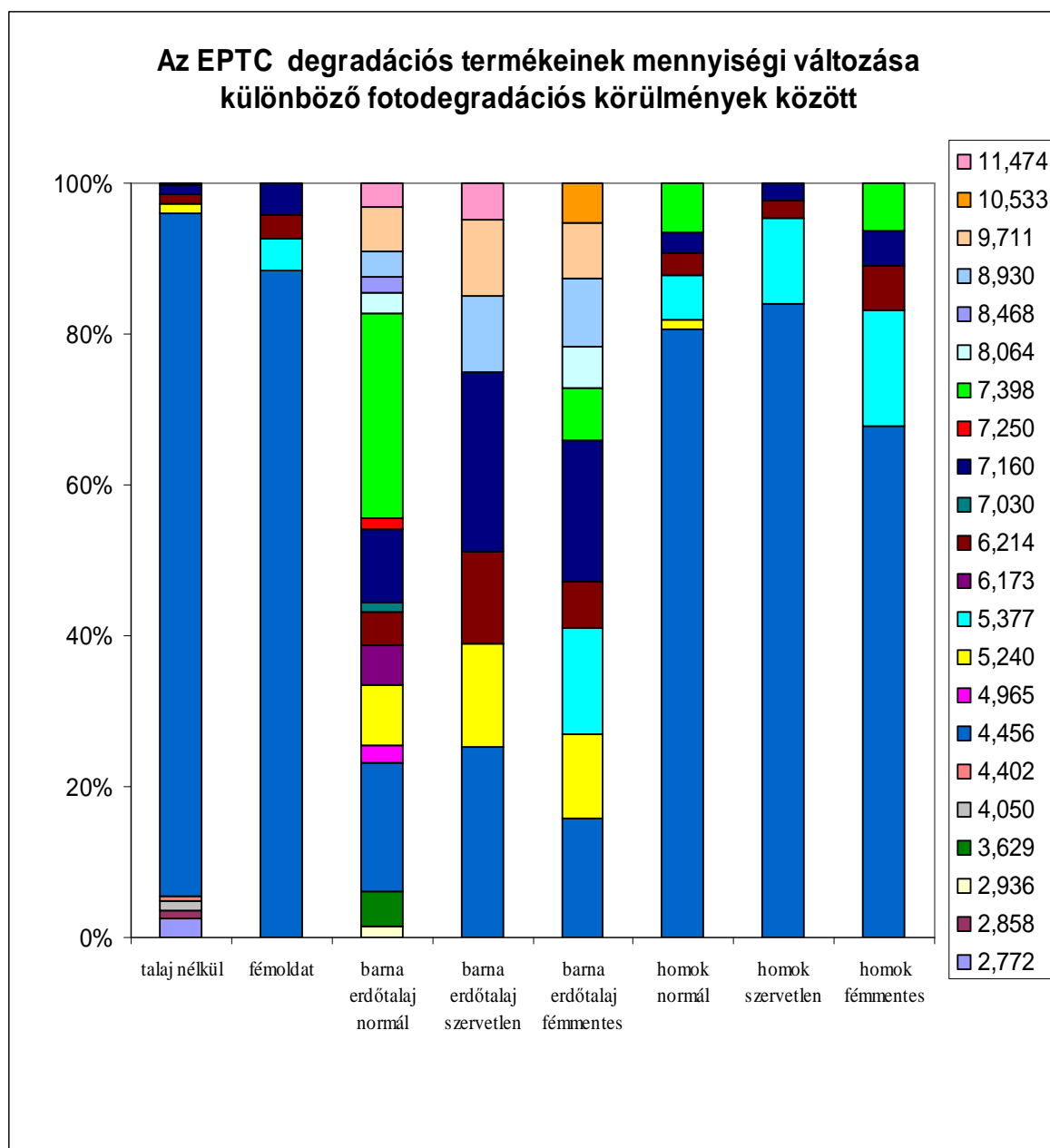
Érdekes a 7,398 retenciós idejű (190 g moltömegű, $C_9H_{20}NOS$, halványkék színnel jelölt) termék megjelenése, melyet a normál és fémmentes barna erdőtalajjal, illetve a normál és fémmentes homoktalajjal készített minták esetében figyeltünk meg. Ez a termék a normál barna erdőtalajon keletkezett legnagyobb arányban (25 %), míg a másik három mintában (fémmentes barna erdőtalaj és homoktalaj, normál homoktalaj) közel azonos mennyiségben képződött (10%).

Kizárólag a kezeletlen barna erdőtalajt és a szervesetlen homoktalajt tartalmazó mintákban fordult elő a 7,250 retenciós idejű termék (175 g moltömegű, $C_8H_{17}NOS$, piros színnel jelölt), a többi minta esetében ez a vegyület nem képződött.

A 4,402 retenciós idejű, 129 g moltömegű, $C_7H_{15}NO$ összegképletű, sötét rózsaszínnel jelölt terméket csak a talaj nélküli EPTC oldatban és a normál homoktalajjal készített mintákban tudtuk kimutatni, más mintákban nem.

Csak fémmentes barna erdőtalajt tartalmazó mintában lehetett detektálni a 10,533 retenciós idejű, 99 g moltömegű, $C_6H_{13}N$ összegképletű, narancssárgával jelölt degradációs terméket.

Összegzésképpen megállapítható, hogy az EPTC esetében a korábbi fotodegradációs vizsgálatok során [56] talált termékekhez képest 6 olyan terméket azonosítottunk, melyek a különböző talajparaméterek változtatásának hatására keletkeztek. Ezen termékek és a korábbi vizsgálatok során azonosított termékek aránya alapján megállapítható, hogy ezek a termékek az összes degradációs vegyületnek nem teszik ki a döntő hányadát, azonban az átalakulási mechanizmust és a köztitermékek arányát lényegesen befolyásolják.



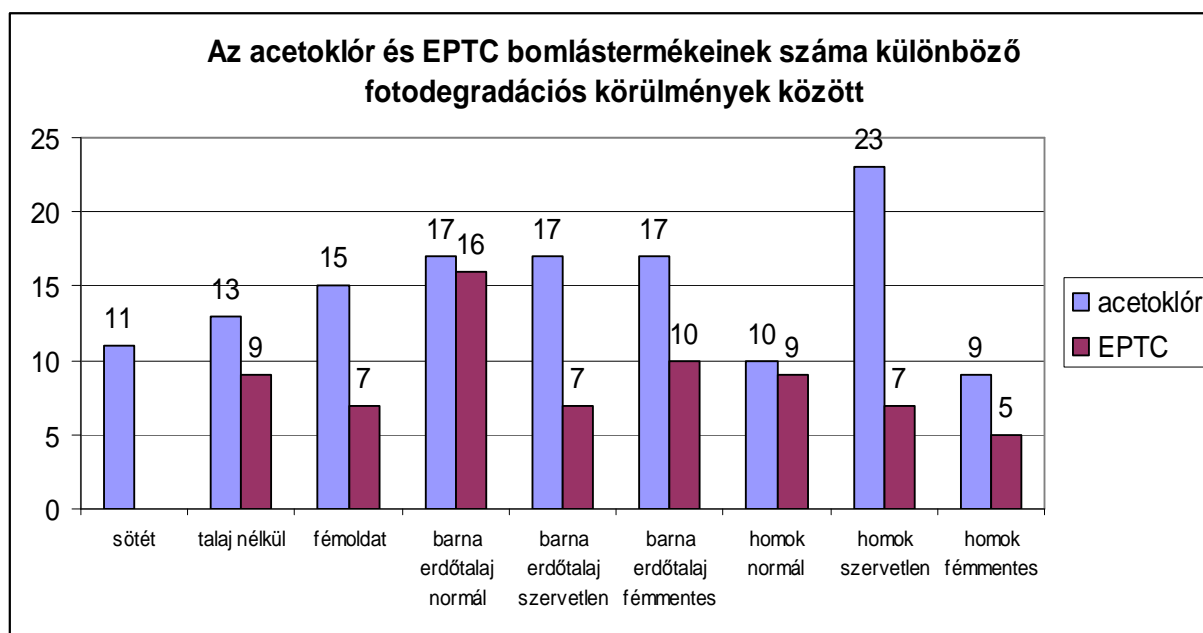
43. ábra: Az EPTC és degradációs termékeinek jelenléte és mennyisége

4.4.3. Az EPTC és az acetoklór fotodegradációja környezeti paraméterektől való függésének az összevetése

Vizsgálataink során a különböző módon előkészített, peszticidekkel kezelt talaj-szuszpenziók az UV-kezelést követően eltérő arányban tartalmazták az alapvegyület degradációjakor képződő termékeket. A talajok sajátságai, a fémtartalom és a szervesanyag-tartalom döntő hatást gyakorolnak a különböző degradációs termékek számára és mennyiségére, amit a 44. ábra jól szemléltet.

A két vizsgált peszticid eltérő szerkezeti sajátsága miatt az acetoklór bomlása során jóval több termék keletkezését figyeltük meg, mint az EPTC esetében. Az acetoklór fotolitikus degradációja során az elérő körülmények hatásának vizsgálatakor a csökkentett szerves anyag-tartalmú homoktalaj esetén detektáltuk a legtöbb terméket, míg a legkevesebb a fémentes homoktalajon keletkezett. Ez is igazolja, hogy a talaj szervesanyag-tartalma jelentős hatással bír a peszticid bomlási mechanizmusára. A kezeletlen barna erdőtalaj és a fémsókat tartalmazó acetoklór oldat esetében közel azonos számú és mennyiségű terméket tudtunk azonosítani.

Az EPTC vizsgálata során is elérő eredményeket kaptunk a különböző típusú kezelések, illetve eltérő talajparaméterek alkalmazása esetén: a kezeletlen barna erdőtalajjal készült mintákban detektáltuk a legtöbb bomlásterméket, míg a fémentes homoktalajon a legkevesebbet. A fémsókat is tartalmazó EPTC oldatban, a szervesetlen homok- és barna erdőtalajt tartalmazó mintákban alig tapasztaltunk eltérést a bomlástermékek számát illetően. Az EPTC degradációjának vizsgálatakor a normál barna erdőtalajjal készített minta esetében nyertük a legtöbb bomlásterméket, mellyel szintén igazolható a fémek jelenlétének fontossága a peszticid bomlása során.



44. ábra: Az acetoklór és az EPTC bomlástermékeinek száma

IV. Összefoglalás

Az agrotechnológiában gyakran alkalmazott peszticidek kémiai sajátságainak, biológiai hatásmechanizmusának, illetve perzisztenciája feltárásának számos kutatás kiemelt figyelmet szentelt, és ezen témakörökben átfogó eredményeket publikáltak. Kevésbé kerültek azonban az érdeklődés homlokterébe azon vizsgálatok, melyek a degradációs termékek tulajdonságait, környezeti viselkedését és lehetséges biológiai hatásait helyezték volna a középpontba, pedig ezen sajátságok nem csak a peszticidek hatékonyságára, hanem azok környezeti és ökotoxikológiai vonatkozásaira is döntő hatást gyakorolnak.

A növényvédőszeres viselkedését befolyásoló különböző környezeti tényezők közül a fotolitikus degradációt tanulmányoztuk behatóan, feltártuk számos peszticid bomlási mechanizmusát, modelleztük a degradációs termékek biológiai hatását, vizsgáltuk a legkritikusabb talajparaméterek degradációra gyakorolt hatásának mértékét. Ezen túlmenően modellkísérleteket folytattunk eltérő sajátságú és szerkezetű peszticidek biológiaiag hozzáférhető, illetve felvehető mennyiségeinek jellemzésére eltérő talajtípusokon, illetve tesztnövényeken.

A vizsgálataink körébe 9 peszticidet vontunk be (simazin, karbendazim, acetoklór, EPTC, klórpirifosz, diuron, atrazin, terbutrin és prometrin), melyekre vonatkozóan GC-MS, illetve HPLC-MS analízisekkel felállítottuk a fotolitikus degradáció mechanizmusait a köztitermékek azonosítása által. A fotoindukált bomlás során keletkezett termékek esetleges toxicitásának modellezése céljából mikrobiológiai teszt-kísérleteket valósítottunk meg 6 gyakori talaj mikroorganizmus alkalmazásával. A fotodegradáció alkalmával képződő valamennyi termék azonosítása, a leginkább fotoszenzibilis és átalakulásra hajlamos csoportok kijelölése, az alternatív és egyedi bomlási útvonalak teljes feltárása újdonságnak számít valamennyi peszticid esetében, csakúgy, mint a biológiai hatásuk modellezését célzó mikrobiológiai vizsgálatok.

Munkánk kiterjedt eltérő talajok (barna erdőtalaj, homoktalaj) releváns paramétereinek különböző karakterű peszticidek (acetoklór, EPTC) fotodegradációjára gyakorolt hatásának vizsgálatára is, valamint a keletkezett bomlástermékek talaj fémtartalmával való kölcsönhatásának a feltárására. A talajok fémtartalmának és szervesanyag-tartalmának a peszticidek perzisztenciájára és fotostabilitására gyakorolt hatásának a vizsgálatát a peszticidek alapvegyületének bomlási intenzitásának mérése, illetve a bomlástermékek GC-MS analízise, valamint az egyes, izolált minták fémtartalmának AAS-technika alkalmazásával történő tanulmányozása révén hajtottuk végre. A talajban előforduló fémek és a peszticid-származékok között kialakuló kölcsönhatások tanulmányozására, a fémkomplexek vizsgálatára spektrofotometriás módszert alkalmaztunk. Megállapítottuk, hogy a talajok összetétele, így fémtartalma is jelentős hatást gyakorol a peszticidek stabilitására és átalakulási folyamataira. A különböző karakterű talajok, illetve peszticidek elemzése során markáns különbséget tapasztaltunk a degradációs termékek számában és azok egymáshoz viszonyított arányában. Az acetoklór esetében 11, az EPTC-nél pedig 6 olyan terméket azonosítottunk, melyek a különböző talajparaméterek változtatásának hatására keletkeztek.

A talajon kötött peszticidek biológiaiag hozzáférhető – a kultúrnövényekbe, így ezáltal az élelmiszerekbe is bejutni képes – mennyisége igen nagy variabilitást mutat a növényvédőszer kémiai sajátságai, illetve a talajtípusok és talajparaméterei függvényében. Ezen sajátságnak a jellemzésére három eltérő talajtípus és hat különböző peszticid esetében végeztük el hat extrakciós módszer összehasonlító elemzését. Az alkalmazott extrahálószeres eltérő hatékonyságot mutattak az egyes peszticidek mobilizálása során. A vizes alapú extrahálószeresekkel (ecetsav-acetát-puffer, CaCl_2 -oldat, huminsav-oldat) 80% fölötti hatékonysággal nyertük vissza a peszticidet a vizsgált talajokról, míg a kloroform hatékonysága elmaradt ettől. A metanol hatékonysága, így mobilizálási képessége bizonyult a legnagyobbaknak a legtöbb esetben.

A kijuttatott peszticidek a kémiai karakterüktől és a talajtípustól függően eltérően halmozódott fel az egyes növényi szegmensekben. A kukorica peszticid bioakkumulációs képessége jóval kifejezettebbnek adódott, mint a búzáé, amit a kukorica gyökerében és a zöld részeiben kimutatott nagyobb peszticid mennyiségek jeleztek. A felvett növényvédőszer mennyiség mindkét növény esetében a kijuttatott peszticid mennyiségével arányosan változott.

Az eltérő karakterű peszticidek talajból történő kinyerése hatékonyságának vizsgálatából a biológiai hozzáférhetőség mértékére tudunk következtetni, míg a két modellnövényben (búza, kukorica) bekövetkező felhalmozódás mértékének megállapításából a bioakkumuláció és az ételmszerbiztonság összefüggéseire tudunk rávilágítani.

Vizsgálataink során előtérbe került az egyes peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségét potenciálisan befolyásoló fontosabb tényezők hatásának feltárása, a talaj szervesanyag-tartalma, pH-ja, mikroflórája szerepének tanulmányozása. Három eltérő karakterű termőtalajt vontunk be vizsgálataink körébe, melyek mikrobiológiai aktivitásának megállapítását, illetve a humusztartalom és a pH-értékek beállítását követően határoztuk meg 4 különböző peszticid hozzáférhető és felvehető mennyiségét modellkísérletek kivitelezése által. Az általunk vizsgált három talaj nagyban különbözik egymástól, és egy-egy kiválasztott paraméter jól meghatározott változtatása (humusztartalom növelése, pH-értékek változtatása) egyértelművé teszi az egyes talajparaméterek hatását a peszticidek adszorpciójának a mértékére. A fentiekből adódóan modellvizsgálataink új, pontos és specifikus információt szolgáltatnak a peszticidek biohosszáférhető mennyiségét befolyásoló tényezők szerepéről.

Eredményeink hozzájárulhatnak a peszticidek alkalmazásának optimalizálásához és környezeti sajátosságokhoz illeszkedő használatához, illetve az esetleges biológiai és környezeti veszélytényezők feltárása által biztonságosabb ételmszer alapanyagok előállításához.

V. Referenciák

- [1] FAO. Pesticide residues in food. FAO Plant Production and Protection Paper (1979).
- [2] Rodríguez, Y. Picó, G. Font, J. Mañes: Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*: Volume 924, 2001. Issues 1-2, Pages 387-396.
- [3] M. Anastassiades, W. Schwack: Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction. Presented at the 2nd SFE–SFC–XSE Symposium, Siegen, 9–10 October 1997.
- [4] Di Muccio, A., Girolimetti, S., Attard Barbini, D., Pelosi, P., Generali, T., Vergori, L., De Merulis, G., Leonelli, A., Stefanelli, P.: Selective clean-up applicable to aqueous acetone extracts for the determination of carbendazim and thiabendazole in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography with UV detection. *Journal of Chromatography A*: Volume 833, Issue 1, 12 February 1999, Pages 61-65.
- [5] C. Blasco, G. Font and Y. Picó: Comparison of microextraction procedures to determine pesticides in oranges by liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*: Volume 970, Issues 1-2, 13 September 2002, Pages 201-212.
- [6] Mazellier, P; Leroy, É. and Legube, B.: Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; Volume 153, Issues 1-3, 1 November 2002, Pages 221-227
- [7] Zheng HH, Ye CM: Photodegradation of acetochlor in water and UV photoproducts identified by mass spectrometry *Journal of Environmental Sciences-China* 15 (6): 783-790 nov 2003
- [8] Fulkerson, Brekken J., Patrick L. Brezonik: Indirect photolysis of acetochlor: Rate constant of a nitrate-mediated hydroxyl radical reaction; *Chemosphere*, Volume 36, Issue 12, May 1998, Pages 2699-2704
- [9] de Souza ML, Sadowsky MJ, Wackett LP.: Atrazine chlorohydrolase from *Pseudomonas* sp. strain ADP: gene sequence, enzyme purification, and protein characterization. *J Bacteriol.* 1996 Aug;178(16):4894-900.
- [10] Maier, R. (2000): Bioavailability and its importance to bioremediation. In: Valdes, J. J. (ed.). *International Society for Environmental Biotechnology: Environmental Monitoring and Biodiagnostics*. Kluwer Academic Publishers, 59-78.
- [11] Regitano JB, Koskinen WC, Sadowsky MJ.: Influence of Soil Aging on Sorption and Bioavailability of Simazine. *J Agric Food Chem.* 2006 Feb 22;54(4):1373-1379.
- [12] Taylor, J. P., Mills, M. S., Burns, R. G., (2004): Sorption and desorption behaviour of acetochlor in surface, subsurface and size-fractionated soil. *European Journal of Soil Science*, 55. 671–679.

- [13] Nemeth-Konda, L., Füleky, Gy., Morovjan, Gy., Csokan, P. (2002): Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48. 5. 545-552.
- [14] Y.L. Yu, X.M. Wu, S.N. Li, H. Fang, Y.J. Tan and J.Q. Yu: Bioavailability of butachlor and myclobutanil residues in soil to earthworms. *Chemosphere* Volume 59, Issue 7, May 2005, Pages 961-967
- [15] Vargha Márta: Atrazinbontó üledék- és talajbaktériumok genetikai és ökofiziológiai elemzése. Gödöllő. 2002. Doktori értekezés.
- [16] Anchana Pattanasupong, Hiroyasu Nagase, Eiko Sugimoto, Yasuhisa Hori, Kazumasa Hirata, Katsuji Tani, Masao Nasu and Kazuhisa Miyamoto: Degradation of carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by immobilized consortium on loofa sponge. *Journal of Bioscience and Bioengineering*; Volume 98, Issue 1, 2004, Pages 28-33.
- [17] Aharonson N, Katan J.: Delayed and enhanced biodegradation of soil-applied diphenamid, carbendazim, and aldicarb. *Arch Insect Biochem Physiol.* 1993;22(3-4):451-66.
- [18] F. Sánchez-Rasero, T. E. Romero és C. G. Dios: Liquid chromatographic determination of carbendazim in the presence of some normal soil constituents with photodiodearray detection. *Journal of Chromatography A*: Volume 538, Issue 2, 1991, Pages 480-483.
- [19] M.S. Liphadzi, M.B. Kirkham: Availability and plant uptake of heavy metals in EDTA-assisted phytoremediation of soil and composted biosolids. *South African Journal of Botany* 391–397, 2006, 72.
- [20] Wang HQ, Lu SJ, Li H, Yao ZH.: EDTA-enhanced phytoremediation of lead contaminated soil by *Bidens maximowicziana*. *Journal of environmental sciences* 1496-1499., 2007. 19.
- [21] Pudukadu Munusamy Ayyasamy, Saho Chun, Sanghoon Lee: Desorption and dissolution of heavy metals from contaminated soil using *Shewanella* sp. (HN-41) amended with various carbon sources and synthetic soil organic matters. *Journal of Hazardous Materials* 2008.
- [22] H. Faghihian, M. G. Maragehb, H. Kazemian: The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes* 655-660., 1999. 50.
- [23] A. Ansari Mahabadi, M.A. Hajabbasi, H. Khademi, H. Kazemian: Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite. *Geoderma* 388–393., 2007. 137.
- [24] Eker S, Ozturk L, Yazici A, Erenoglu B, Romheld V, Cakmak I.: Foliar-applied glyphosate substantially reduced uptake and transport of iron and manganese in sunflower (*Helianthus annuus* L.) plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 10019-10025., 2006. 54 (26).
- [25] J.P. Da Silva, L. F. Vieira Ferreira: Surface photochemistry of pesticides: an approach using diffuse reflectance and chromatographic techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004), 2849-2856.

- [26] Aqel W. Abu-Qare, Harry J. Duncan: Photodegradation of the herbicide EPTC and the safener dichlormid, alone and in combination. *Chemosphere* Volume 46, Issue 8 , March 2002, Pages 1183-1189
- [27] Yoshihisa Shirasaki, Katsuhiro Inada, Jun Inoue, Masayuki Nakamura: Isolation and structure elucidation of the major photodegradation products of loteprednol etabonate. *Steroids*, 23-34., 2004. 69(1).
- [28] Hess, R. A., Moore, B. J., Forrer, J., Linder, R. E. & Abuel-Atta, A. A. The fungicide benomyl (methyl 1-(butylcarbamoyl) 2-benzimidazolecarbamate) causes testicular dysfunction by including the sloughing of germ cells and occlusion of efferent ductules. *Fundam. Appl. Toxicol.* 17, 733-745, 1991.
- [29] Coleman, S., Linderman, R., Hodgson, E., L. Rose, R.: Comparative Metabolism of Chloroacetamide Herbicides and Selected Metabolites in Human and Rat Liver Microsomes. *Environ Health Perspect* 108. 2000. 1151-1157
- [30] Hill, A. B., Jefferies, P. R., Quistad, G. B., and Casida, J. E.: Dialkylquinoneimine metabolites of chloroacetanilide herbicides induce sister chromatid exchanges in cultured human lymphocytes. *Mutation Research* 395, 1997. 159-171.
- [31] E. M. Thurman, Imma Ferrer and Rick Parry: Accurate mass analysis of ethanesulfonic acid degradates of acetochlor and alachlor using high-performance liquid chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A: Volume 957, Issue 1 , 24 May 2002 , Pages 3-9.*
- [32] Dow AgroSciences LLC. Chlorpyrifos: The Science Behind Chlorpyrifos
- [33] Casida, J.E., Gray, R.A., Tilles, H.: Thiocarbamate sulfoxides: potent, selective, and biodegradable herbicides. *Science*, 1974, 184: 573-574.
- [34] A. Vidal, Z. Dinya, F. Mogyorodi Jr. and F. Mogyorodi: Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water. *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 21, Issue 4, 2 August 1999, Pages 259-267.)
- [35] K. Lányi, Z. Dinya: Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal* Volume 80, Issue 1 , April 2005, Pages 79-87
- [36] V. Hequet, P. Cloirec, C. Gonzalez, B. Meunier, Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes. *Chemosph.* 41 (2000) 379-386.
- [37] V. Hequet, C. Gonzalez, P. Cloirec, Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach. *Water Research*, 35 (2001) 4253-4260.
- [38] M.H. Pérez, G. Peñuela, M.I. Maldonado, O. Malato, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. *Appl. Cat. B: Environm.* 64 (2006) 272-281.
- [39] S. Giacomazzi, N. Cochet, Environmental impact of diuron transformation: a review *Chemosph.* 56 (2004) 1021-1032.

- [40] B. Mehlhorn, The EU-list of priority substances - a new strategy against water pollution. (No. 2477/2001/EC) Annex X of Water Framework Directive (2000/60/EC). 2001, Umweltbundesamt, Berlin.
- [41] Naár Z., Balázs S. (2001.): Mikrobiológia. Eger.
- [42] Horváth S.: Mikrobiológiai praktikum. Tk. Kiadó; 1980. 84-105, 116-124, 463-531.
- [43] Balázs – D. Tóth – Naár – Szováti: Mikrobiológiai gyakorlatok. Bessenyei György Könyvkiadó, Nyíregyháza, 2002.
- [44] Yarden O, Salomon R, Katan J, Aharonson N.: Involvement of fungi and bacteria in enhanced and nonenhanced biodegradation of carbendazim and other benzimidazole compounds in soil. *Can J Microbiol.* 1990 Jan;36(1):15-23.
- [45] Taylor JP, Mills MS, Burns RG.: Dissipation of acetochlor and its distribution in surface and sub-surface soil fractions during laboratory incubations. *Pest Manag Sci.* 2005.;61(6):539-48.
- [46] Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America. 6. edition, Champaign, IL. 1989.
- [47] Singh P, Suri CR, Cameotra SS.: Isolation of a member of *Acinetobacter* species involved in atrazine degradation. *Biochem Biophys Res Commun.* 2004 May 7;317(3):697-702.
- [48] de Souza ML, Sadowsky MJ, Wackett LP.: Atrazine chlorohydrolase from *Pseudomonas* sp. strain ADP: gene sequence, enzyme purification, and protein characterization. *J Bacteriol.* 1996 Aug;178(16):4894-900.
- [49] el-Abyad MS, Abou-Taleb AM.: Effects of the herbicides simazine and bromophenoxim on the microflora of two soil types in Egypt. *Zentralbl Mikrobiol.* 1985;140(8):607-19.
- [50] Gaur AC, Misra KC.: Dynamics of microbial population in soil as influenced by simazine and ecological factors. *Zentralbl Bakteriell Naturwiss.* 1978;133(4):357-361.
- [51] Swtai and Singh Dileep K.: Utilization of chlorpyrifos by *Aspergillus niger* and *A. flavus* as carbon and phosphorus source. University of Delhi, Symposium no. 12.
- [52] Gaberlein S, Spener F, Zaborosch C.: Microbial and cytoplasmic membrane-based potentiometric biosensors for direct determination of organophosphorus insecticides. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2000 Nov;54(5):652-8.
- [53] Tu CM.: Effects of pesticides on activities of enzymes and microorganisms in a clay soil. *J Environ Sci Health B.* 1981;16(2):179-91.
- [54] Swati and Singh, D.K., Utilization of chlorpyrifos by *Aspergillus niger* and *A. flavus* as C and P source. 17th World Congress of Soil Science, 14 - 21 Aug 2001, Bangkok, Thailand.
- [55] Attila Kiss, Diána Virág: Photostability and photodegradation pathways of distinctive pesticides. *Journal of Environmental Quality*, 2009 38(1)
- [56] Attila Kiss, Diána Virág: Interpretation and modelling of environmental behaviour of diverse pesticides by revealing photodecomposition mechanisms. *Microchemical Journal*. In press.